

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 232, Heft 3

14. Mai 1937

## Über die Einwirkung des Ammoniaks auf Tantalpentachlorid

Von P. SPACU

Mit einer Abbildung im Text

Die ersten Untersuchungen über die Einwirkung des Ammoniaks auf Tantalpentachlorid sind von K. LINDNER und H. FEIT<sup>1)</sup> unternommen worden. Beim Einleiten von gasförmigem Ammoniak in eine Lösung von  $\text{TaCl}_5$  in  $\text{CS}_2$  und  $\text{CCl}_4$  haben diese Verfasser einige Additionsprodukte von gelblicher Farbe erhalten; im ersten Falle ( $\text{CS}_2$ ) war dieses Produkt durch eine rote Substanz verunreinigt, die als Reaktionsprodukt von  $\text{NH}_3$  und  $\text{CS}_2$  entsteht; im zweiten Falle ( $\text{CCl}_4$ ) ging die Substanz sofort in Zersetzung über, so daß sie nicht analysiert werden konnte und ihre Zusammensetzung also unbekannt blieb.

Ebenso unbeständig ist auch die kristalline Verbindung, die man beim Behandeln einer Lösung von  $\text{TaCl}_5$  in Alkohol mit alkoholischer Ammoniaklösung erhält, und zwar in der Kälte und in Gegenwart eines Überschusses von Äther. Die Verbindung zersetzt sich schon bei Berührung mit Luft.

Letzthin hat nun MOUREU<sup>2)</sup> bei Einwirkung von flüssigem Ammoniak bei der Temperatur seines Siedepunktes auf  $\text{TaCl}_5$  eine vollständige Auflösung des festen Produktes beobachtet, wobei die Lösung eine grüngelbe Farbe annimmt. Der nach Ablassen des überschüssigen Ammoniaks bei niedriger Temperatur erhaltene feste Rückstand gibt weiter Ammoniak ab. Er ist nach MOUREU aus zwei Substanzen zusammengesetzt, einer gelben und einer weißen, die  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zu sein scheint. Um dieses sicherzustellen, führt MOUREU Tensionsbestimmungen aus und beobachtet bei  $0^\circ$  eine Tension, die der Komplexverbindung  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3\text{NH}_3$  entspricht<sup>3)</sup>.

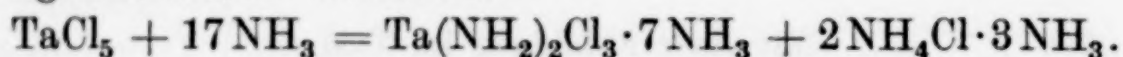
<sup>1)</sup> K. LINDNER u. H. FEIT, Z. anorg. u. allg. Chem. **132** (1924), 13.

<sup>2)</sup> H. MOUREU u. CL. HAMBLET, Compt. rend. **200** (1935), 2184.

<sup>3)</sup> Aus den Untersuchungen über die Ammoniakate des Ammoniumchlorids, welche im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden und welche in dieser Zeitschrift baldigst veröffentlicht werden, geht mit Sicherheit hervor, daß das Ammoniakat  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3\text{NH}_3$  bei der Temperatur von  $0^\circ$  gar nicht mehr existiert, da es sich schon bei  $-27^\circ$  zersetzt. Daraus folgt, daß der von MOUREU angegebene Tensionswert sicher nur dem zweiten gelben Körper entspricht, welchen der oben erwähnte Verfasser zugleich erhielt.

Bei progressiver Steigerung der Temperatur des gesamten Reaktionsproduktes, das nach der Dissoziation des Ammoniakates  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3\text{NH}_3$  zurückbleibt, erhielt MOUREU eine Tantalverbindung, deren wahrscheinliche Zusammensetzung er als  $\text{Ta}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_3$  angibt. Dem gelben Produkt spricht er daher die Formel  $\text{Ta}(\text{NH}_2)_2\text{Cl}_3 \cdot 7\text{NH}_3$  zu.

Nach MOUREU reagieren 17 Mol  $\text{NH}_3$  mit dem  $\text{TaCl}_5$ , indem sie sich folgendermaßen verteilen:



Um diese Untersuchungen über die Einwirkung des Ammoniaks auf  $\text{TaCl}_5$  zu überprüfen und zu vervollständigen, habe ich die Untersuchung von neuem aufgenommen und bei niederen Temperaturen mit Hilfe einer vervollkommenen Apparatur durchgeführt<sup>1)</sup>.

Das verwendete  $\text{TaCl}_5$  war ein vollkommen reines und wasserfreies Produkt der Firma E. Merck, von weißer Farbe.

Nach Einführung der Substanz in das Reaktionsgefäß wurde sofort die Luft aus der Apparatur abgesaugt, um so jede Zersetzung durch die Luftfeuchtigkeit zu verhindern.

Die eingeführten Ammoniakmengen wechselten zwischen 14 und 17 Mol. Die Substanz vergrößert im Kontakt mit dem flüssigen Ammoniak sofort ihr Volumen, und die Farbe wird weißer. Die erste Isotherme wurde bei  $-81,5^\circ$  bestimmt, um das überschüssige Ammoniak zu entfernen. Es zeigte sich dabei, daß nicht, wie MOUREU angibt, alle 17 Mol  $\text{NH}_3$  in die Reaktion eintreten. Dieser entweicht vielmehr bei der angezeigten Temperatur unter konstanter Tension, welche erst dann abnimmt, wenn das noch vorhandene Ammoniak der Bildung eines Dodekammoniakates entspricht. Die Farbe des Produktes bleibt bei dieser Reaktion unverändert weiß. Die Bildung einer gelben Substanz wurde nicht einmal spurenweise beobachtet. Der Vorgang ist also ganz verschieden von dem, den MOUREU beobachtet hat.

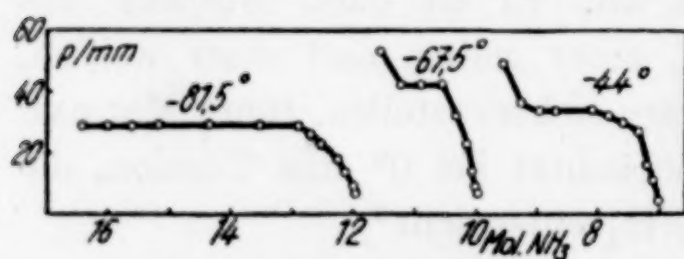


Abb. 1. System  $\text{TaCl}_5/\text{NH}_3$

Kurve in der obenstehenden graphischen Darstellung (Abb. 1) hervorgeht.

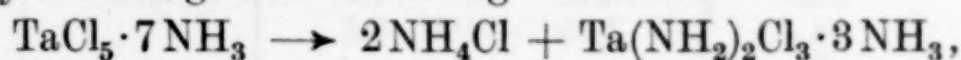
Das so erhaltene Dekammoniakat ist bis zu einer Temperatur von  $-44^\circ$  beständig und verliert erst bei dieser Temperatur langsam

<sup>1)</sup> G. F. HÜTTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. 114 (1920), 161.



und gleichförmig weiter Ammoniak, um in ein ebenfalls weißes Heptammoniakat überzugehen, das bei  $-35^{\circ}$  eine Tension von 20,5 mm und bei  $-23,5^{\circ}$  eine solche von 42 mm aufweist.

Wenn man nun das Reaktionsgefäß auf  $0^{\circ}$  bringt, beobachtet man einen Tensionsabfall; es wird also wieder Ammoniak angelagert. Es ist höchstwahrscheinlich, daß um die Temperatur von  $0^{\circ}$  eine Ammonolyse in folgender Richtung stattfindet:



und der dabei zuletzt entstandene Körper dann Ammoniak addiert, um ein höheres Ammoniakat zu bilden.

In keinem Falle aber ist diese Ammoniakaddition dem zugleich gebildeten Ammoniumchlorid zuzuschreiben, da aus den in diesem Laboratorium ausgeführten Untersuchungen über die Ammoniakate des Ammoniumchlorids mit Sicherheit festgestellt wurde, daß bei  $0^{\circ}$  dieser Körper unter gleichen Bedingungen nicht die geringste Spur von Ammoniak addiert.

Beim Erwärmen tritt schon bei  $+78^{\circ}$  Farbenänderung nach gelblich ein, wobei ein weiteres Mol  $\text{NH}_3$  abgegeben wird. Die Farbe vertieft sich dann bei  $+136^{\circ}$  weiter, und bei  $+184^{\circ}$  beobachtet man die Bildung eines feinen weißen Beschlages an den oberen Gefäßwänden, was in Übereinstimmung mit den Beobachtungen MOUREU's auf eine Zersetzung schließen läßt. Die qualitative Analyse dieses weißen Wandbeschlages ergab Ammoniumchlorid.

Wegen dieser Zersetzung, die durch den Farbenwechsel von weiß nach gelb angedeutet wird, kann die Bildung eines Hexammoniakates bei  $+78^{\circ}$  und eines Pentammoniakates bei  $+136^{\circ}$  nicht mit Sicherheit angenommen werden.

Sämtliche 15 Versuche und Bestimmungen, die unter gleichen Bedingungen ausgeführt wurden, ergaben die Bildung des Heptammoniakates immer in der gleichen Weise und bei  $0^{\circ}$  fand immer eine Ammonolyse statt.

Isothermen zum System  $\text{TaCl}_5/\text{NH}_3$ 

$t = -81,5^{\circ}$							
Mole $\text{NH}_3$	$p$ mm	Mole $\text{NH}_3$	$p$ mm	Mole $\text{NH}_3$	$p$ mm	Mole $\text{NH}_3$	$p$ mm
16,42	29	14,97	29	13,52	29	12,26	18,5
16,22	29	14,76	29	13,32	29	12,15	14
16,00	29	14,56	29	13,12	29	12,08	11,8
15,80	29	14,35	29	12,90	29	12,01	9
15,60	29	14,15	29	12,72	26	11,97	6,8
15,38	29	13,94	29	12,55	23,5		
15,18	29	13,73	29	12,40	21		

$t = -67,5^{\circ}$		$t = -44^{\circ}$		$t = -44^{\circ}$	
Mole $\text{NH}_3$	$p$ mm	Mole $\text{NH}_3$	$p$ mm	Mole $\text{NH}_3$	$p$ mm
11,58	53	9,58	49	7,60	30
11,25	42	9,28	36	7,37	27,5
10,91	42	8,99	34	7,22	16,2
10,57	42	8,70	34	7,13	11,5
10,34	32	8,41	34	7,06	8,5
10,17	22,9	8,12	34	7,01	4
10,08	14	7,95	32		
10,02	9				
9,97	6,8				

Tensionswerte der Ammoniakate des Systems:  $\text{TaCl}_5/\text{NH}_3$  $\text{TaCl}_5 \cdot 12\text{NH}_3$ 

$t^{\circ}$	$p$ mm	Mole $\text{NH}_3$	$Q$
-67,5	53	11,58	7,98

 $\text{TaCl}_5 \cdot 10\text{NH}_3$ 

$t^{\circ}$	$p$ mm	Mole $\text{NH}_3$	$Q$
-60	22,9	9,81	8,66
-47,5	50,8	9,61	8,85

 $\text{TaCl}_5 \cdot 7\text{NH}_3$ 

$t^{\circ}$	$p$ mm	Mole $\text{NH}_3$	$Q$
-35	20,5	6,88	9,82
-19,5	42	6,70	10,15

Daß MOUREU ein gelbes Reaktionsprodukt erhalten hat, könnte vielleicht auf mangelhafte Reinheit des angesetzten Tantalpentachlorids oder auf eine durch Ablassen des Ammoniaks bei Zimmertemperatur verursachte Zersetzung zurückgeführt werden.

**Klausenburg** (Rumänien), *Laboratorium für anorganische und analytische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Februar 1937.



## Die Chemie in flüssigem Schwefeldioxyd

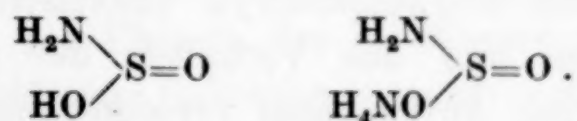
### 4. Mitteilung

### Über Thionyl-diammonium-Verbindungen (farbige Amidosulfinsäure-Derivate)

Von GERHART JANDER, HILDEGARD KNÖLL und HEINZ IMMIG

#### I. Zusammenhang der Untersuchungen und Allgemeines

Bei der Einwirkung von absolut trockenem, gasförmigem Ammoniak auf ebenfalls völlig trockenes, gasförmiges Schwefeldioxyd entstehen je nach den Versuchsbedingungen und Mengenverhältnissen der beiden Gase hauptsächlich zwei feste, kristalline Reaktionsprodukte<sup>1)</sup>, eine gelbgefärbte Verbindung von der Zusammensetzung  $1\text{SO}_2 \cdot 1\text{NH}_3$  und eine rotorangefarbene von der Zusammensetzung  $1\text{SO}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ , letztere allerdings nur bei guter Kühlung von außen. Die Verbindungen werden allgemein<sup>2)</sup> angesehen als das Amid der schwefeligen Säure bzw. als das Ammoniumsalz dieser Amidosulfinsäure



Die gelbe Substanz ist sehr feuchtigkeitsempfindlich und in Wasser unter Entfärbung und Zersetzung leicht löslich. In der frisch bereiteten, klaren, wäßrigen Auflösung sind neben viel schwefliger Säure auch Schwefelsäure, Thioschwefelsäure und Polythionsäuren vorhanden. Beim Erwärmen erhält man aus ihr Schwefelabscheidungen. Die rotorangefarbene Substanz hat — von einigen Abweichungen abgesehen — Wasser gegenüber ein ähnliches Verhalten.

Die geschilderten Eigenschaften der beiden Reaktionsprodukte (Farbe, außerordentlich leichte Hydrolysierbarkeit, Beschaffenheit der Hydrolyseprodukte) stehen aber im Widerspruch zu der Auffassung,

<sup>1)</sup> H. ROSE, Pogg. Ann. 33 (1834), 235; 42 (1837), 415; 61 (1844), 397; H. SCHUMANN, Z. anorg. Chem. 23 (1900), 43.

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. H. SCHIFF, Ann. 140 (1866), 126; R. ABEGG, Handb. der anorg. Chemie Bd. III, Abt. 3 (Leipzig 1907), S. 93; F. EPHRAIM, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, V. Aufl. (Dresden 1934), S. 564.

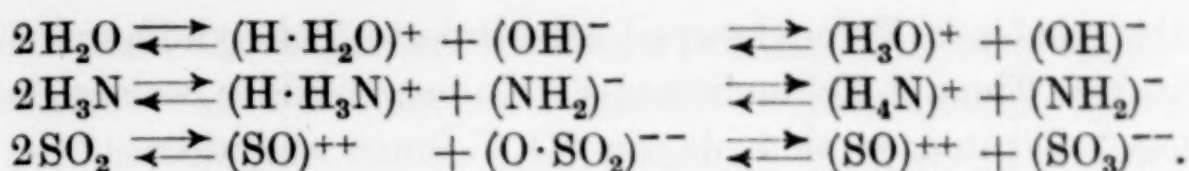
daß man es hier mit dem Amid der schwefligen Säure bzw. dem Ammoniumsalz der Amidosulfinsäure zu tun habe. Die amidierten Säuren nämlich, wie z. B. die Amidosulfonsäure, die Amidophosphorsäuren bzw. deren Alkalisalze sind farblose, kristalline Stoffe, die sich in Wasser verhältnismäßig leicht und ohne sofort eintretende hydrolytische Zersetzung auflösen. Die Haltbarkeit der Auflösung der Amidosulfonsäure findet z. B. Verwendung in der Maßanalyse bei der genauen Einstellung von Laugen. Erst beim längeren Stehen oder beim Erhitzen tritt hydrolytische Zersetzung ein. Auch die wäßrige Lösung des weiß gefärbten Ammoniumsalzes der Carbaminsäure zeigt ein solches Verhalten. Die beiden farbigen Einwirkungsprodukte von gasförmigem Ammoniak auf gasförmiges Schwefeldioxyd  $1\text{NH}_3 \cdot 1\text{SO}_2$  und  $2\text{NH}_3 \cdot 1\text{SO}_2$  müssen also wohl anders konstituiert sein als eingangs referiert wurde.

In guter Ausbeute und bequem kann man die gelbe Verbindung  $1\text{NH}_3 \cdot 1\text{SO}_2$  auch erhalten, wenn man bei  $-20^\circ\text{C}$  durch verflüssigtes, wasserfreies Schwefeldioxyd ein über Ätzkalk scharf getrocknetes Luft-Ammoniak-Gasgemisch hindurchleitet. Hierbei entsteht zunächst nur die gelbe Verbindung  $1\text{NH}_3 \cdot 1\text{SO}_2$ , bei sehr langem Hindurchleiten des Gasgemisches aber bildet sich besonders im Inneren des Einleitungsrohres, wo das Ammoniak überschüssig ist, auch zum Teil der rotorangefarbene Stoff  $2\text{NH}_3 \cdot 1\text{SO}_2$ . Beide Substanzen sind in verflüssigtem Schwefeldioxyd praktisch unlöslich. Dieses Darstellungsverfahren und das Verhalten der gelben Verbindung  $1\text{NH}_3 \cdot 1\text{SO}_2$  gegenüber Auflösungen verschiedener Elektrolyte (Thionylchlorid, Jod) in verflüssigtem, wasserfreiem Schwefeldioxyd geben nun, wie die nachfolgenden Ausführungen zeigen werden, den Schlüssel zur Aufklärung der Konstitution dieser bemerkenswerten Verbindungen. Zum näheren Verständnis aber ist es notwendig, zunächst einige hierher gehörende, wesentliche Erscheinungen der Chemie in verflüssigtem Schwefeldioxyd kurz hervorzuheben.

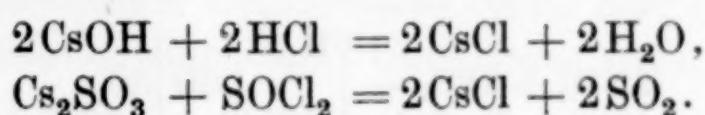
In drei vorhergehenden Arbeiten<sup>1)</sup> konnten wir zeigen, daß sich die Chemie der zahlreichen — und häufig elektrolytisch — in verflüssigtem Schwefeldioxyd löslichen Stoffe der Chemie der in Wasser oder in reinem, verflüssigtem Ammoniak gelösten Substanzen zwanglos und sinngemäß an die Seite stellen läßt, wenn man zur Erklärung der geringen Eigenleitfähigkeit der drei reinen Lösungsmittel von folgenden Dissoziationsschemen ausgeht:

<sup>1)</sup> G. JANDER u. K. WICKERT, Z. phys. Chem. (A) 178 (1936), 57; Ber. 70 (1937), 251; G. JANDER u. D. ULLMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 230 (1937), 405.

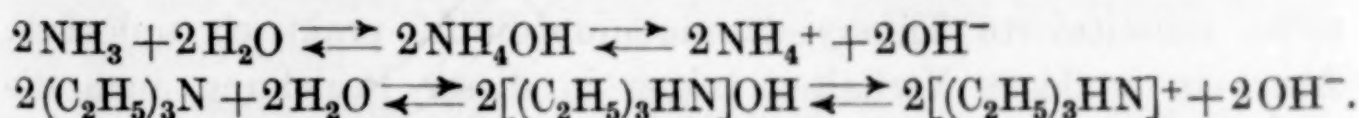




Ebenso wie nun von den in Wasser gelösten Elektrolyten diejenigen Säuren sind, welche den positiv geladenen Bestandteil der Lösungsmittelmoleküle Wasser, nämlich  $\text{H}^+$ -Ionen, abspalten, sind von den in flüssigem Schwefeldioxyd löslichen Verbindungen diejenigen „säuren-analog“, welche die doppelt positiv geladenen Thionylionen,  $(\text{SO})^{++}$ , abspalten. Das tun viele Thionylverbindungen wie Thionylchlorid, Thionylacetat, Thionylrhodanid u. a. m. Ebenso wie von den in Wasser gelösten Elektrolyten diejenigen Basen sind, welche den negativ geladenen Bestandteil der Lösungsmittelmoleküle Wasser, nämlich  $\text{OH}^-$ -Ionen, abzuspalten vermögen, sind von dem im verflüssigten Schwefeldioxyd löslichen Stoffe diejenigen „basen-analog“, welche die doppelt negativ geladenen Sulfitionen,  $(\text{SO}_3)^{-}$ , abspalten. Das tun z. B. die Alkalisulfite, die substituierten Ammoniumsulfite und andere Verbindungen mehr. Den Neutralisationen in wäßriger Lösung entsprechen völlig „neutralisationen-analoge“ Reaktionen in flüssigem Schwefeldioxyd.



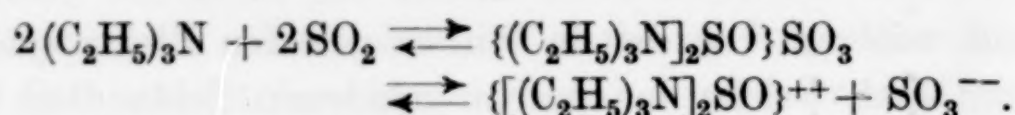
Es konnte aber darüber hinaus auch gezeigt werden, daß die Analogie zwischen der Chemie der in Wasser und in verflüssigtem Schwefeldioxyd gelösten Substanzen noch erheblich weiter geht. Ebenso wie es zahlreiche Verbindungen gibt, welche in Wasser gebracht, entweder den positiven oder den negativen Bestandteil der Lösungsmittelmoleküle „Wasser“ anlagern und den negativen oder den positiven dann abdissoziieren, also Basen oder Säuren bilden, tun das mancherlei Substanzen, in verflüssigtes Schwefeldioxyd gebracht, ganz entsprechend. Ammoniak, Triäthylamin und substituierte Ammoniakderivate z. B. bilden in Wasser unter Anlagerung des positiven Bestandteiles der Lösungsmittelmoleküle Basen:



Für die substituierten Amine und für das Chinolin ist nun bereits nachgewiesen<sup>1)</sup>, daß sie in verflüssigtem Schwefeldioxyd, worin sie gut löslich sind, ganz entsprechend unter Anlagerung der doppelt

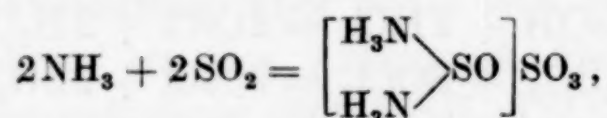
<sup>1)</sup> K. WICKERT u. G. JANDER, Ber. 70 (1937), 251.

positiv geladenen Thionylgruppe substituierte Thionyl-diammonium-Sulfite bzw. Thionyl-dichinolinium-Verbindungen bilden, welche „basenanaloge“ Substanzen sind, da sie  $\text{SO}_3^{--}$ -Ionen abspalten.



Von den „basenanalogen“ substituierten Thionyl-diammonium-Sulfiten leiten sich natürlich auch Salze ab. So konnte z. B. das Bromid  $\{[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}\}_2\text{SO}\}\text{Br}_2$  dargestellt und untersucht werden.

Diese substituierten Thionyl-diammonium-Sulfite nun haben alle Eigenschaften, welche für die vorher besprochenen Reaktionsprodukte zwischen Ammoniak und Schwefeldioxyd, für das gelbe sowohl ( $1\text{NH}_3 \cdot 1\text{SO}_2$ ) als auch das rotorangefarbene ( $2\text{NH}_3 \cdot 1\text{SO}_2$ ), charakteristisch sind: sie sind außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich, von Wasser werden sie unter heftiger Reaktion hydrolytisch zersetzt und aufgelöst, ihre Lösung in wasserfreiem, flüssigem Schwefeldioxyd hat gelbe bis braungelbe Farbe. Es liegt also sehr nahe, die gelbe Substanz, die vermeintliche Amidosulfinsäure, im Sinne der Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen über die Chemie in flüssigem Schwefeldioxyd als Thionyl-diammonium-Sulfit zu deuten:



vergleichbar:  $2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 2(\text{NH}_3 \cdot \text{H})\text{OH}$  (in Wasser).

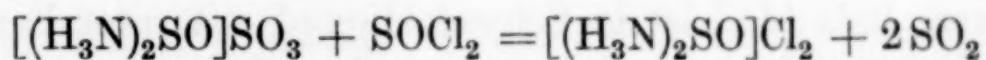
Mit dieser durch die Konstitutionsformel wiedergegebenen Auffassung stehen also, wie gesagt, die geschilderten Eigenschaften der gelben Verbindung in bestem Einklang. Es ist ferner wegen des Vorhandenseins und der Sonderstellung der SO-Gruppe nunmehr auch leichter verständlich, daß bei der heftigst verlaufenden Hydrolyse und Auflösung der gelben Verbindung in Wasser neben viel schwefliger Säure auch Schwefelsäure, Thioschwefelsäure und Polythionsäuren gebildet werden. Jedoch besteht auch ein allerdings unwesentlicher Unterschied. Während nämlich die substituierten Thionyl-diammonium-Sulfite in flüssigem Schwefeldioxyd löslich sind, ist das nicht substituierte Thionyl-diammonium-Sulfit praktisch unlöslich. Aber ein analoges Verhalten zeigen in dieser Beziehung auch die substituierten und nicht substituierten Ammoniumsulfite, die frei von Thionylgruppen sind. Das einfache Ammoniumsulfit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  ist in verflüssigtem Schwefeldioxyd nur sehr wenig löslich, die substituierten, z. B. das Tetramethylammoniumsulfit  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{SO}_3$ , aber außerordentlich gut.



In dem nachfolgenden Abschnitt werden nun eine Reihe von Reaktionen und Umsetzungen behandelt werden, welche alle nicht nur im Einklang mit der eben entwickelten Anschauung stehen, daß die gelbe Verbindung ein Thionyl-diammonium-Sulfit ist, sondern sie darüber hinaus befestigen und vertiefen und das Gesamtbild von der Chemie der substituierten und nichtsubstituierten Ammoniakderivate und Ammoniumverbindungen hinsichtlich ihres Verhaltens Schwefeldioxyd gegenüber völlig einheitlich gestalten.

## 2. Die Thionyl-diammonium-Verbindungen und ihre Eigenschaften

Falls also die Auffassung richtig ist, daß die gelbe Verbindung ein Thionyl-diammonium-Sulfit  $[(\text{H}_3\text{N})_2\text{SO}] \cdot \text{SO}_3$  ist, so sollte sie als „basenanaloge“ Substanz in verflüssigtem Schwefeldioxyd, wenn sie auch recht unlöslich ist, einer „neutralisationenanalogen“ Reaktion mit einer im „Sulfitosystem“ der Verbindungen „säureanalogen“ Substanz, z. B. mit Thionylchlorid, zugänglich sein. Das ist nun in der Tat der Fall! Versetzt man in einem Rohr eine Suspension von Thionyl-diammonium-Sulfit in flüssigem Schwefeldioxyd mit überschüssigem Thionylchlorid und läßt man danach das zugeschmolzene Rohr unter gelegentlichem Umschütteln einige Zeit stehen, so findet folgende „neutralisationenanaloge“ Umsetzung statt:



vergleichbar:  $\text{Pb}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{PbCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (in Wasser).

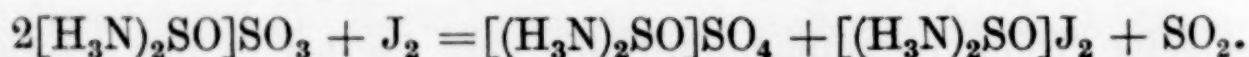
Das gelbe Thionyl-diammonium-Sulfit geht hierbei in das schwach gelblich gefärbte, einheitlich kristalline Salz „Thionyl-diammonium-Chlorid“ über, das in flüssigem Schwefeldioxyd zwar auch außerordentlich wenig löslich ist, aber immerhin soweit, um der über dem Bodenkörper stehenden Flüssigkeit einen gelblichen Schimmer zu geben<sup>1)</sup>. Das Thionyl-diammonium-Chlorid kann — bei absolutem Ausschluß aller Feuchtigkeit durch das saure (!) Trocknungsmittel Phosphorpentoxyd — abfiltriert und gewonnen werden. In Wasser gebracht wird es sofort unter heftiger Reaktion hydrolytisch gespalten und aufgelöst; die Lösung enthält reichlich schweflige Säure und reagiert sauer.

Zur Bestimmung des Chloridgehaltes wurde das Salz in ein trockenes, fest verschließbares Kölbchen eingewogen und, ohne daß

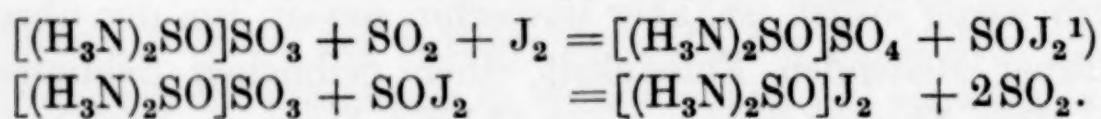
<sup>1)</sup> Bei einem sehr großen Überschuß von Thionylchlorid entstehen braunrote Lösungen über dem Thionyl-diammonium-Chloridbodenkörper, welche offenbar eine Komplexverbindung enthalten.

gasförmige Hydrolyseprodukte entweichen konnten, in chloridfreier Natronlauge gelöst. Zur Oxydation der schwefelhaltigen Hydrolyseprodukte wurde noch etwas Wasserstoffsuperoxydlösung hinzugegeben und aufgeköcht. Zur Bestimmung des Schwefelgehaltes wurde das Salz im Einschlußrohr mit rauchender Salpetersäure zersetzt. Die Analysen ergaben das Vorliegen des eben formulierten Thionyl-diammonium-Chlorids. Bei einer Einwaage von etwa 300 mg wurden 46,06% Chlor gefunden, die Formel verlangt 46,33% Chlor. Bei einer Einwaage von etwa 800 mg Substanz wurden 20,46% Schwefel gefunden, die Formel verlangt 20,95% Schwefel. Das Thionyl-diammonium-Chlorid ist aber, wie bereits betont, sehr empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit. Rasches Arbeiten bei der Einwaage und der Vorbereitung der Analyse ist geboten. Je länger die Substanz an der Zimmerluft verweilt und je kleiner die Substanzmengen sind, um so geringere Werte für den Schwefelgehalt findet man. Verzichtet man jedoch auf jede Einwaage und bestimmt man in der Auflösung der frisch bereiteten Substanz lediglich das Verhältnis von Schwefel zu Chlor, so findet man genau  $S : Cl = 1 : 2$  auch beim Verarbeiten kleiner Mengen (8–10 mg).

Versetzt man die Suspension des Thionyl-diammonium-Sulfits in verflüssigtem Schwefeldioxyd mit einer äquivalenten Menge elementaren Jods (Jod ist in Schwefeldioxyd mit roter Farbe mäßig löslich), so findet folgende interessante Umsetzung statt:



Sie besteht offenbar aus zwei Teilvorgängen, einer Oxydationsreaktion und einer „neutralisationenanalogen“ Umsetzung.



Das gebildete Thionyl-diammonium-Sulfat, das in einer der gegebenen Formulierung äquivalenten Menge entsteht, sieht gelb aus, ist kristallin und in verflüssigtem Schwefeldioxyd, wie die meisten Sulfate, schwer löslich. Das Thionyl-diammonium-Jodid hingegen ist leicht löslich und zwar mit braungelber Farbe, verhält sich also Schwefeldioxyd gegenüber wie die Alkalijodide.

Das Thionyl-diammonium-Sulfat läßt sich durch Filtration in absolut feuchtigkeitsfreier Atmosphäre gewinnen. Von Wasser wird

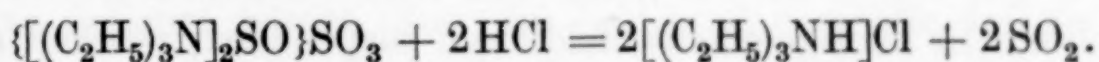
<sup>1)</sup> Das Thionyljodid  $SOJ_2$  ist unbeständig und ist nur als Zwischenprodukt aufzufassen. Vgl. hierzu G. JANDER u. D. ULLMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 230 (1937), 414.



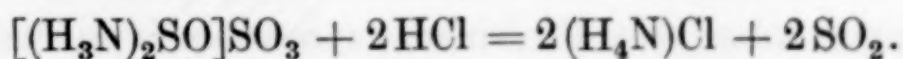
es unter hydrolytischer Spaltung aufgelöst. Die Auflösung reagiert sauer und enthält viel freie schweflige Säure. Die Auflösung des Thionyl-diammonium-Sulfats zur Analyse wurde wie die des Chlorids vorgenommen. Die Formel  $[(\text{NH}_3)_2\text{SO}]\text{SO}_4$  verlangt einen Schwefelgehalt von 35,98%, bei Einwaagen zwischen 30 und 150 mg wurden 35,64% und 35,46% gefunden.

Beim Eindunsten des Filtrates, welches das Thionyl-diammonium-Jodid enthält — natürlich ebenfalls in absolut feuchtigkeitsfreier Atmosphäre — hinterbleibt das Salz als rötlichbraunes, kristallines Produkt der Zusammensetzung  $[(\text{H}_3\text{N})_2\text{SO}]\text{J}_2 \cdot 2\text{SO}_2$ . Es enthält also noch Solvatschwefeldioxyd und ähnelt hinsichtlich des Gehaltes an einigen Molekülen Solvatschwefeldioxyd anderen Jodiden. So kristallisiert z. B. auch, wie WALDEN und CENTNERSZWER<sup>1)</sup> gezeigt haben, Kaliumjodid aus Lösungen in verflüssigtem Schwefeldioxyd in Form von wohlausgebildeten, braunroten Kristallen der Zusammensetzung  $\text{KJ} \cdot 4\text{SO}_2$  aus. Die Analyse des Thionyl-diammonium-Jodides ergab ein Verhältnis von  $\text{J} : \text{S} = 2 : 2,7$  statt  $2 : 3$ . Wegen der starken Löslichkeit, der großen Feuchtigkeitsempfindlichkeit und der Leichtigkeit, mit der die beiden Moleküle Solvatschwefeldioxyd abgegeben werden, ist das Experimentieren mit dem Thionyl-diammonium-Jodid sehr schwierig.

Es ist früher<sup>2)</sup> gezeigt worden, daß beim Durchleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas<sup>3)</sup> durch eine Auflösung von Triäthylamin in flüssigem Schwefeldioxyd, also durch eine Lösung des Thionyl-di-triäthylammonium-Sulfits, diese bräunliche Lösung entfärbt und Triäthyl-ammonium-Chlorid gebildet wird.



Eine analoge Umsetzung, bei welcher Dissoziationsvorgänge, „neutralisationenanalogue“ Reaktionen und Hydrolyseerscheinungen gleichzeitig wirksam sind, findet nun auch statt, wenn man durch eine Suspension des gelben Thionyl-diammonium-Sulfits in wasserfreiem, verflüssigtem Schwefeldioxyd trockenes Chlorwasserstoffgas hindurchleitet. Es wird Chlorammonium gebildet.



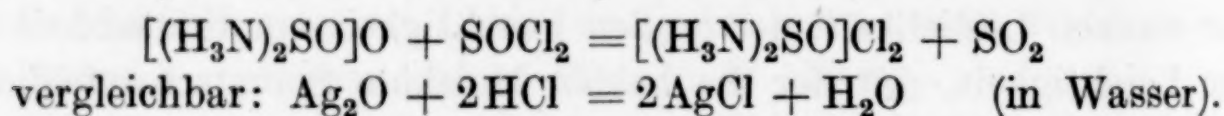
<sup>1)</sup> P. WALDEN u. M. CENTNERSZWER, Z. phys. Chem. 42 (1903), 432.

<sup>2)</sup> K. WICKERT u. G. JANDER, Ber. 70 (1937), 254.

<sup>3)</sup> Chlorwasserstoffgas ist in verflüssigtem Schwefeldioxyd nur wenig, aber immerhin etwas löslich, wie unter anderem aus einer Erhöhung des Leitvermögens hervorgeht.

Das entstandene Chlorammonium kann leicht abfiltriert und als solches qualitativ und quantitativ identifiziert werden.

Nach den bisherigen Ausführungen dürfte es nahe liegen, für die orangefarbene Verbindung der Bruttozusammensetzung  $2\text{NH}_3 \cdot 1\text{SO}_2$  anzunehmen, daß sie zu dem gelben Thionyl-diammonium-Sulfit  $[(\text{H}_3\text{N})_2\text{SO}]\text{SO}_3$  in derselben Beziehung steht, wie das hypothetische Ammoniumoxyd  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$  zum Ammoniumhydroxyd  $(\text{NH}_4)\text{OH}$  oder wie das Quecksilberoxyd  $\text{HgO}$  zum Quecksilberhydroxyd  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ , daß sie ein konstitutiv gebundenes Molekül „Schwefeldioxyd“ weniger enthält als das Thionyl-diammonium-Sulfit, daß sie also das Thionyl-diammonium-Oxyd  $[(\text{H}_3\text{N})_2\text{SO}]\text{O}$  oder vielleicht auch ein Polymeres davon vorstellt. Damit in Übereinstimmung steht, daß die orangefarbene Verbindung  $2\text{NH}_3 \cdot 1\text{SO}_2$  in flüssigem Schwefeldioxyd suspendiert und mit überschüssigem Thionylchlorid behandelt, allmählich in das Thionyl-diammonium-Chlorid übergeht, wenn diese „neutralisationenanaloge“ Umsetzung auch bedeutend langsamer verläuft als die entsprechende beim Thionyl-diammonium-Sulfit.



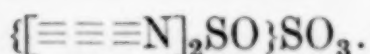
Auch die Farbvertiefung von Gelb nach Orangerot beim Übergang vom Thionyl-diammonium-Sulfit zum Thionyl-diammonium-Oxyd steht im Einklang mit dieser Auffassung, sie hat ihre zahlreichen Analoga in der Chemie in Wasser, im „Aquosystem“ der Verbindungen  $[\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{CuO}; \text{Ag}(\text{OH}), \text{Ag}_2\text{O}]$ . Das Thionyl-diammonium-Oxyd ist in verflüssigtem Schwefeldioxyd aber offenbar noch weniger löslich als das Sulfit und daher Umsetzungen schwerer zugänglich. In flüssigem Schwefeldioxyd suspendiert, wandelt es sich z. B. ebensowenig in das gelbe Thionyl-diammonium-Sulfit um, wie sich Kupferoxyd ( $\text{CuO}$ ), in Wasser suspendiert, in Kupferhydroxyd umwandelt.

### 3. Diskussion der Untersuchungsergebnisse. Zusammenfassung

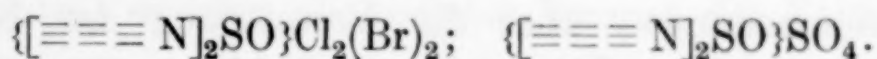
Die vorliegenden Untersuchungen über die farbigen Einwirkungsprodukte von Ammoniak auf Schwefeldioxyd und die vorgehenden Untersuchungen über die Einwirkungsprodukte von verschiedenen Aminen, von Chinolin und von Pyridin auf verflüssigtes Schwefeldioxyd haben bisher ein widerspruchsloses, einheitliches Bild für die gesamte Stoffklasse der primären, sekundären und tertiären Amine einschließlich des Ammoniaks im Rahmen der Chemie in verflüssigtem Schwefeldioxyd ergeben. Alle diese Substanzen reagieren teilweise



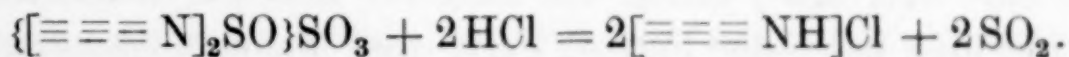
mit starker, positiver Wärmetönung mit dem Lösungsmittel und bilden je nach der Wahl des Amins substituierte oder nicht substituierte Thionyl-diammonium-Sulfite, die „basenanaloge“ Verbindungen sind.



Sie sind daher in Schwefeldioxydlösungen mit „säurenanalogen“ Substanzen „neutralisationenanalogen“ Umsetzungen zugänglich und bilden Salze, wobei die Thionylgruppe (SO) im Thionyl-diammonium-Kation unberührt erhalten bleibt.

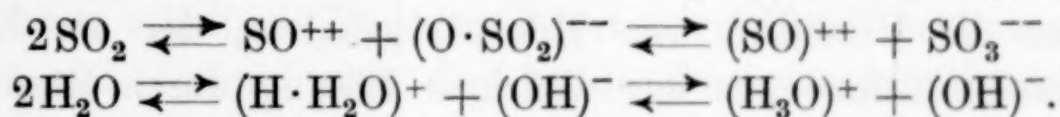


Charakteristisch für die Thionyl-diammoniumverbindungen ist die verhältnismäßig leichte Substituierbarkeit der Thionylgruppe des Kationenkomplexes durch 2 Wasserstoffe, z. B. bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffgas.



Hierbei bilden sich substituierte oder nicht substituierte Ammoniumverbindungen, die keine Thionylgruppen mehr enthalten. Das besagt, daß die Affinität der koordinativ nicht abgesättigten Ammoniakderivate zum Wasserstoff größer ist als zur Thionylgruppe.

Der Einbau der Thionylgruppe in den Kationenkomplex der Thionyl-diammonium-Verbindungen beweist wiederum die prinzipielle Gültigkeit des bereits mehrfach diskutierten und als richtig gefundenen Dissoziationsschemas für das flüssige Schwefeldioxyd.



Das Schema besagt, daß die beiden Sauerstoffe im Schwefeldioxyd bei der elektrolytischen Dissoziation sich als nicht völlig gleichwertig an den Schwefel gebunden zeigen, ebenso wie ja auch von den beiden Wasserstoffen im Wasser bei der elektrolytischen Dissoziation das erste erheblich leichter abdissoziiert als das zweite.

Die Sonderstellung der Thionylgruppe in allen nicht substituierten und substituierten Thionyl-diammonium-Verbindungen ist, wie schon eingangs angedeutet, sicherlich auch die Ursache für das Entstehen der verschiedenartigen Zersetzungsprodukte wie Thio-schwefelsäure, Polythionsäure, Schwefelsäure und Schwefel neben viel schwefliger Säure bei der heftig verlaufenden hydrolytischen Spaltung dieser Verbindungen in Wasser.

**Greifswald**, Chemisches Institut der Universität, 12. März 1937.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. März 1937.

## Zur Kenntnis der Alkalisalze der Kobaltcyanwasserstoffsäure

VON JULIUS MEYER UND PIEYING CHAO

Bei Untersuchungen über die Veresterung der Kobaltcyanwasserstoffsäure stellte sich heraus, daß bisher von dieser Säure aus der Alkalireihe nur das Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalz bekannt sind. Wir haben daher auch die übrigen Alkalisalze dieser Säure dargestellt und haben uns dabei an die Verfahren gehalten, die der eine von uns<sup>1)</sup> schon vor längerer Zeit zur Darstellung der entsprechenden Salze der Ferro-, Ferri- und Manganicyanwasserstoffsäure benutzt hat. Es wurde entweder die freie Kobaltcyanwasserstoffsäure mit den Alkalicarbonaten neutralisiert, oder kobaltcyanwasserstoffsäures Silber wurde mit dem Alkalichlorid umgesetzt. Die Darstellung von reiner Kobaltcyanwasserstoffsäure bereitete einige Schwierigkeiten, da sie sehr leicht durch Chlorwasserstoffsäure verunreinigt ist, wenn man sie nach der Vorschrift von BAEYER<sup>2)</sup> durch Zusammenbringen von gelöstem Kaliumkobaltcyanid mit konzentrierter Salzsäure im gelösten Zustande darstellt. Wir haben uns daher an die Vorschrift von HÖLZL<sup>3)</sup> gehalten, der die Kobaltcyanwasserstoffsäure aus der wäßrigen Lösung durch Zusatz von Äther als Ätherat ausfällt, dieses dann in Alkohol auflöst, abfiltriert und im Exsikkator einengt. Das Ätherat der Kobaltcyanwasserstoffsäure war für unsere Zwecke wenig brauchbar, da es ebenfalls noch reichliche Mengen von Chlorwasserstoff enthielt, die selbst bei längerem Stehen über Kalk nicht entfernt werden konnten.

Das Silbersalz der Kobaltcyanwasserstoffsäure wurde durch Zusammenbringen äquivalenter Mengen von Silbernitrat und Kaliumkobaltcyanid in wäßriger Lösung ausgefällt, sorgfältig mit Wasser gewaschen und im feuchten Zustande mit etwas weniger als der berechneten Menge des Alkalichlorids versetzt. Die Umsetzung geht verhältnismäßig langsam vor sich, so daß wir 2—3 Tage energisch

<sup>1)</sup> JUL. MEYER, Z. anorg. u. allg. Chem. 115 (1921), 203.

<sup>2)</sup> A. v. BAEYER, Ber. 34 (1901), 2687.

<sup>3)</sup> F. HÖLZL, Wien. Monatsh. 52 (1929), 78.



schütteln mußten. Dann wurde abfiltriert und das Filtrat entweder im Exsikkator eingeeengt oder das entstandene Salz wurde durch Zusatz von Alkohol ausgefällt.

Die drei neu dargestellten Alkalisalze sind von schwach gelblicher Farbe, ohne Geruch und lösen sich in Wasser gut auf. Das Lithiumsalz ist außerdem in Alkohol leicht löslich, während das Rubidium- und Caesiumsalz darin unlöslich sind. Durch Wasser werden diese Salze selbst bei längerem Erwärmen nicht merklich zersetzt.

Zur Analyse wurden abgewogene Mengen der Salze mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Schwefelsäure bis fast zur Trockene abgeraucht, so daß ein Gemisch von Alkalisulfat und Kobaltosulfat vorlag. Zur Bestimmung des Kobaltgehaltes haben wir uns des von W. HILTNER<sup>1)</sup> im hiesigen Institute ausgearbeiteten potentiometrischen Verfahrens bedient. Dazu ist es erforderlich, daß die Kobaltosulfatlösung genau neutralisiert und mit einigen Kubikzentimetern verdünnter Natriumacetatlösung versetzt wird. Das Kobalt wurde mit einer Silbersulfidelektrode gegen eine Kaliumcyanidlösung titriert, deren Titer mit Silbernitratlösung eingestellt war. Das Alkali wurde in einer besonderen Analyse als Sulfat bestimmt, nachdem das Kobalt durch Schwefelammonium ausgefällt worden war.

Lithiumkobaltcyanid. Dieses Salz ist ungemein löslich, konnte mittels Alkohol nicht ausgefällt werden und wurde durch Konzentration seiner Lösungen im Vakuum in Form von kleinen Kriställchen erhalten. Es kristallisiert mit 6 Mol. Wasser und unterscheidet sich dadurch von dem Lithiumferricyanid, das mit 4 Mol. Wasser auftritt. Gefunden wurden 17,02 und 16,93% Co, 5,97 und 6,05% Li, während das Salz  $\text{Li}_3\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  17,15% Co und 6,10% Li enthält.

Ein lithiumhaltiges Doppelsalz der Kobaltcyanwasserstoffsäure  $\text{LiBaCo}(\text{CN})_6$  ist von P. WESELSKY<sup>2)</sup> dargestellt worden.

Rubidiumkobaltcyanid. Dieses Salz wird aus seiner wäßrigen Lösung durch Alkohol als sehr fein kristallinisches Pulver ausgefällt. Aus Wasser kann es durch Einengen im Vakuum in größeren Kristallen erhalten werden. Sein Kobaltgehalt beträgt 12,38 und 12,46%, sein Rubidiumgehalt 54,27 und 54,33%. Dem wasserfreien Salze  $\text{Rb}_3\text{Co}(\text{CN})_6$  kommen 12,50% Co und 54,44% Rb zu.

<sup>1)</sup> W. HILTNER u. W. GRUNDMANN, Z. analyt. Chem. 97 (1934), 127; vgl. auch W. HILTNER, Ausführung potentiometrischer Analysen. Berlin 1935, S. 56.

<sup>2)</sup> P. WESELSKY, Ber. Wien. Akad. 60, II (1869), 261.

Caesiumkobaltcyanid. Dieses Salz entspricht in jeder Weise dem Rubidiums Salze. Es enthielt 9,36 und 9,47% Co und 64,82 und 64,76% Cs. Dem wasserfreien Salze  $\text{Cs}_3\text{Co}(\text{CN})_6$  kommen 9,60 Co und 65,0% Cs zu. Ein schwer lösliches Doppelsalz der Kobaltcyanwasserstoffsäure mit Caesium und Blei haben H. REIHLEN und U. v. KUMMER<sup>1)</sup> dargestellt und als Fällungsmittel vorgeschlagen.

#### Zusammenfassung

Es wurden die bisher unbekannten kobaltcyanwasserstoffsäuren Salze  $\text{Li}_3\text{Co}(\text{CN})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_3\text{Co}(\text{CN})_6$  und  $\text{Cs}_3\text{Co}(\text{CN})_6$  dargestellt und untersucht.

<sup>1)</sup> H. REIHLEN u. U. VON KUMMER, Lieb. Ann. 469 (1929), 42.

**Breslau**, Allgemeines Chemisches Institut der Universität und Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. März 1937.



## Über ein Siliciumchlorid der Formel $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$

Von ROBERT SCHWARZ und HEINRICH MECKBACH

Mit einer Abbildung im Text

Mit Ausnahme des Kohlenstoffes haben bekanntlich die chemischen Elemente nur geringe Neigung zur Bildung von mehrgliedrigen Ketten. Im allgemeinen wird bei den anorganischen Verbindungen die Zahl 3 nicht überschritten. Die Zahl 6, welche beim Schwefel in der Hexathionsäure, beim Silicium im Hexasilan erreicht wird, stellte bisher den oberen Grenzwert für mehrgliedrige Verbindungen dar. Von Chlorverbindungen des Siliciums existieren mit Sicherheit bisher drei, nämlich  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  und  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ <sup>1)</sup>.

Es ist uns gelungen, die homologe Reihe der Siliciumchloride beträchtlich zu erweitern und bis zu einem Endglied der Zusammensetzung  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$  zu gelangen. Diese verhältnismäßig hochpolymere Verbindung (Molekulargewicht 1060) kann insofern ein besonderes Interesse beanspruchen, als sie aus einer Kette von 10 Siliciumatomen aufgebaut das langgliedrigste Gebilde aller heute bekannten anorganischen Verbindungen repräsentiert. Der sehr reaktionsfähige Stoff läßt sich durch Hydrolyse, Alkoholyse, Ammonolyse und andere Umsetzungen zu ebenfalls recht interessanten Verbindungen mit langen Siliciumketten, so z. B. zu einer „Säure“ von der Formel  $\text{Si}_{10}(\text{OH})_{22}$  umsetzen.

### I. Darstellung des $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$

Während TROOST und HAUTEFEUILLE<sup>2)</sup> bei der Darstellung des Hexachlorides,  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ , den Dampf von Silicium-Tetrachlorid über geschmolzenes Silicium in dem kaltwarmen Rohr von ST. CLAIRE DEVILLE bei einer Temperatur von etwa 1100° leiteten, benützten

<sup>1)</sup> BESSON u. FOURNIER, Compt. rend. 148 (1909), 839 beschreiben noch zwei weitere Chloride  $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  und  $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$ , die aus  $\text{SiHCl}_3$  in Wasserstoffatmosphäre in der stillen elektrischen Entladung entstehen. Diese Verbindungen sind wenig untersucht, Bestimmung der Kettenlänge und Molgewichtsbestimmungen sind nicht ausgeführt worden.

<sup>2)</sup> TROOST u. HAUTEFEUILLE, Ann. chim. phys. 7 (1876), 459.

wir bei unserem Versuch, der darauf hinzielte, die höheren homologen Glieder dieses Chlorides zu erhalten, die von STÄHLER<sup>1)</sup> angegebene Apparatur zur Darstellung des Titantrichlorides. Dieser Apparat stellt ebenfalls eine heißkalte Röhre dar und besteht aus einem elektrisch geheizten Silitstab, der von einem wassergekühlten, doppelwandigen Kupferrohr umgeben ist. Seine Konstruktion, ebenso wie die von uns benützte Arbeitsmethode ergibt sich aus Abb. 1. An Hand derselben wird unsere Arbeitsweise verständlich.

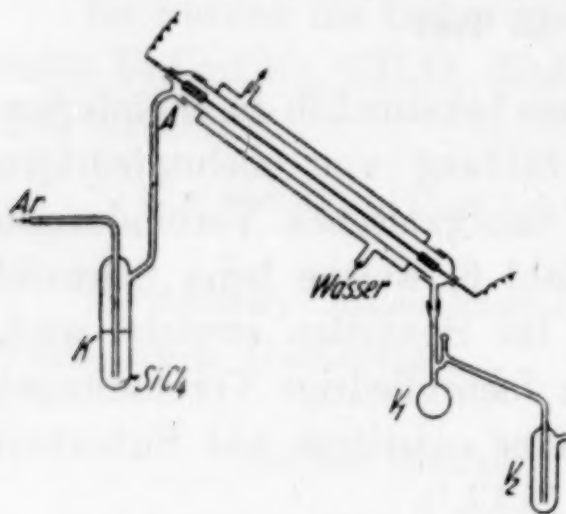


Abb. 1

Im Kolben *K* befindet sich eine Menge von etwa 25 cm<sup>3</sup> Siliciumtetrachlorid. Der aus einer Bombe entnommene Wasserstoff tritt nach Reinigung und Befreiung von Spuren Sauerstoff über einem Palladium-Asbestkontakt und scharfer Trocknung über Phosphorpenoxyd durch den Kolben *K*, sättigt sich hier mit Siliciumtetrachloriddampf und tritt bei *A* in den schräg liegenden heißkalten Ofen ein.

Der Silitstab wird bei einer Spannung von 220 Volt mit 15—18 Amp. belastet und dadurch auf eine Temperatur von 1000—1100° erhitzt. Das unveränderte Siliciumtetrachlorid, Teile des ebenfalls entstehenden Hexachlorides, ferner Siliciumchloroform und andere Chloride des Monosilans, ebenso der gebildete Chlorwasserstoff werden in der Vorlage *V*<sub>2</sub> mit flüssiger Luft abgefangen. In der als Destillationskolben ausgebildeten Vorlage *V*<sub>1</sub>, die mit Schliff an die Ofenkappe angesetzt ist, sammelt sich das eigentliche Reaktionsprodukt als ein farbloses bis schwach gelb gefärbtes, hochviskoses Öl an. Nach einer Betriebsdauer von etwa 18 Stunden beträgt die Menge dieses Reaktionsproduktes etwa 15 cm<sup>3</sup>. Unter sorgfältigem Fernhalten der Luftfeuchtigkeit wird die Vorlage *V*<sub>1</sub> von der Apparatur abgenommen und mit einer eine größere Anzahl von Ampullen tragenden „Spinne“ verbunden. Darauf wird im Hochvakuum unter Benutzung eines Metallbades eine fraktionierte Destillation durchgeführt. Hierbei zeigt sich, daß die Hauptmenge des Reaktionsproduktes bei einer Temperatur von 215—220° als farbloses außerordentlich zähes Öl übergeht. Auf diese Fraktion beziehen sich die unten angegebenen Analysen und Reaktionen.

<sup>1)</sup> A. STÄHLER, Ber. 44 (1911), 2907.



Aus weiter unten zu besprechenden Gründen wurde in späteren Versuchsreihen statt in Wasserstoff in Argonatmosphäre bei sonst gleichbleibenden Bedingungen gearbeitet<sup>1)</sup>. Das Argon wurde durch Überleiten über erhitzte Kupfernetze weitgehend von Sauerstoff befreit, im übrigen in ganz ähnlicher Weise wie beim Wasserstoff beschrieben in die Apparatur geleitet. Der Reaktionsverlauf ist insofern ein anderer, als jetzt als weiteres Reaktionsprodukt elementares Silicium auftritt, das als feiner brauner Niederschlag die Innenwand des Kupfermantels bedeckt und mit dem flüssigen Reaktionsprodukt in die Vorlage  $V_1$  heruntergespült wird. Während der Silitstab beim Arbeiten im Wasserstoffstrom keinen wesentlichen Angriff erleidet, wird er beim Arbeiten in Argonatmosphäre stark mitgenommen, das Siliciumcarbid wird zersetzt, so daß der Stab zum Schluß im wesentlichen nur noch aus Kohlenstoff besteht.

## 2. Analyse des Reaktionsproduktes

Für die Analyse stehen zwei verschiedene, sich einander ergänzende Methoden zur Verfügung, nämlich einmal die Bestimmung des Verhältnisses  $\text{Si}:\text{Cl}$ , das andere Mal die Bestimmung des bei der Zersetzung mit Natronlauge freiwerdenden Wasserstoffes. Die Menge des Wasserstoffes ist von der Kettenlänge der Siliciumverbindung abhängig und zeigt, wie die folgende Tabelle 1 angibt, bei einem wasserstofffreien Siliciumchlorid die Kettenlänge an.

Tabelle 1  
Verhältnis  $\text{Si}:\text{H}:\text{Cl}$  bei höheren Siliciumchloriden

Formel	Verhältnis $\text{Si}:\text{Cl}$	Verhältnis von $\text{Si}:\text{H}$ entwickelt bei der Zersetzung mit $\text{NaOH}$
$\text{SiCl}_4$ . . . . .	1 : 4	1 : 0
$\text{Si}_2\text{Cl}_6$ . . . . .	1 : 3	1 : 1
$\text{Si}_3\text{Cl}_8$ . . . . .	1 : 2,66	1 : 1,33
$\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ . . . . .	1 : 2,2	1 : 1,80
$\text{Si}_{20}\text{Cl}_{42}$ . . . . .	1 : 2,1	1 : 1,90

Es ergibt sich insofern eine Gesetzmäßigkeit, als sich die Zahlen für Chlor und Wasserstoff stets zu 4 ergänzen.

<sup>1)</sup> Eigenartig und bemerkenswert ist, daß bei Versuchen in Argon nur dann das Chlorid  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$  entsteht, wenn der Silitstab zuvor einen Versuch in Wasserstoffatmosphäre durchgemacht hat. Im anderen Falle entstehen nur die wenig viskosen, niedriger siedenden Chloride.

Für den Fall, daß bei der Reaktion auch wasserstoffhaltige Siliciumchlorverbindungen entstehen, liegen die Verhältnisse verwickelter, da dann naturgemäß die Wasserstoffwerte in nicht genau zu übersehendem Maße zu hoch ausfallen. Dies ist der Fall bei der oben beschriebenen Darstellung der Siliciumchloride im Wasserstoffstrom, und aus dieser Erscheinung ergab sich für uns die Veranlassung, die Versuche zwecks Darstellung definitiver, einheitlicher und exakt zu analysierender Reaktionsprodukte mit Argon weiter fortzuführen.

Die für die Analyse benutzte Apparatur besteht aus einem weithalsigen Schliffkolben aus Jenaer Glas, dessen Kappe einen Tropftrichter, ein Gaseinleitungs- und Ableitungsrohr trägt, einem KIPPSchen Apparat zur Darstellung von luftfreier Kohlensäure mit Reinigungs- und Trocknungsanlage und einem mit Kalilauge gefüllten Azotometer. Das in einer abgeschmolzenen Ampulle befindliche Chlorid wird in den mit Tropftrichter versehenen Kolben gebracht. Nachdem die ganze Apparatur mit trockenem Kohlendioxyd gefüllt ist, wird die angeritzte Ampulle im Kolben mit einem glühenden Glasstab geöffnet, es wird einige Zeit Kohlendioxyd durch den Kolben geleitet, wobei das Gas durch einen 2-Weghahn entweichen kann. Dieses Verfahren ist notwendig, um etwa vorhandene niedrigsiedende Chloride, die beim Abschmelzen der Ampullen durch thermische Zersetzung entstehen, vor der Analyse zu entfernen. Es erfolgt nunmehr die Zersetzung der Substanz durch Zuließenlassen von reiner (kieselsäure- und chlorfreier) Kalilauge. Der bei der Reaktion entstehende Wasserstoff entweicht in das Azotometer. Zum Schluß wird mit Hilfe des luftfreien Kohlensäurestroms der Rest des Wasserstoffes in das Meßrohr getrieben. Der Inhalt des Kolbens wird in einem Meßkolben auf 250 cm<sup>3</sup> aufgefüllt und ein aliquoter Teil zur Bestimmung des Siliciums als SiO<sub>2</sub> in der üblichen Weise in einer Platinschale weiterverarbeitet, während ein anderer Teil titrimetrisch nach VOLHARD auf Chlor untersucht wird.

#### Analysenbeispiel

Angewandte Substanz: 0,7028 g (0,1136 g) ergaben für H<sub>2</sub>: 127,7 cm<sup>3</sup> (20,94 cm<sup>3</sup>) (reduziert); für Chlor 0,5077 g (0,0816 g) Cl; für Silicium 0,1813 (0,0292 g) Si.

Hieraus ergibt sich ein Verhältnis von Silicium : Chlor : Wasserstoff wie 1 : 2,21 : 1,814 (1 : 2,203 : 1,803).

Aus den Analysenzahlen (zugleich auch an Hand der Tabelle 1) ergibt sich, daß das Siliciumchlorid die Formel Si<sub>10</sub>Cl<sub>22</sub> besitzt und



aus einer Kette von 10 miteinander direkt verbundenen Siliciumatomen besteht.

Eine genauere Untersuchung der Vorläufe der fraktionierten Destillation steht noch aus. Festgestellt ist bisher, daß bei  $120\text{--}130^\circ$  im Vakuum eine Fraktion von der ungefähren Zusammensetzung  $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$  übergeht.

### 3. Molekulargewichtsbestimmung des $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$

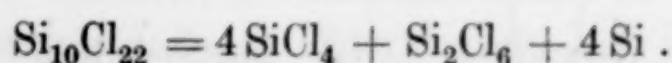
Obwohl durch das eben geschilderte Analysenverfahren die Molekülgröße des Siliciumchlorides eindeutig bestimmt ist, erschien eine Bestätigung dieses Werte durch eine Molekulargewichtsbestimmung wünschenswert. Dieselbe ließ sich deswegen durchführen, weil das Chlorid in organischen Lösungsmitteln wie Äther und Benzol unzersetzt löslich ist. Wir wählten die kryoskopische Methode in Benzol unter Benutzung eines modifizierten BECKMANN'schen Apparates, wie wir ihn in einer früheren Arbeit mit Erfolg bei der Bestimmung des Molekulargewichtes des Schwefeltetroxydes verwendet hatten<sup>1)</sup>. Ebenso wie bei den oben beschriebenen Analysen wurde auch hier die Substanz in einer Ampulle in das Lösungsmittel gebracht und deren Gewicht nach Beendigung der Bestimmung zurückgewogen. Das zur Bestimmung verwendete Benzol wurde zweifach über Natrium direkt in das Bestimmungsgefäß destilliert. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab folgende Daten:

Benzol . . . . .	31,580 g (30,410 g)
Substanz . . . . .	1,8772 g (0,8747 g)
Erniedrigung . . . . .	0,295° (0,133°)
Molekulargewicht . . . . .	1032 (1108) ber. für $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ : 1060

### 4. Chemische Eigenschaften des $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ . Darstellung des Derivates $\text{Si}_{10}\text{OH}_{22}$

Das Chlorid  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$  ist brennbar. Bei Berührung mit einer Flamme entzündet es sich und verbrennt knisternd mit lebhafter Feuererscheinung unter Bildung eines starken weißen Rauches von Siliciumdioxyd. Als Rückstand hinterbleibt eine geringe Menge von elementarem braunem Silicium.

Beim Erhitzen im Vakuum, insbesondere dann, wenn bei Benützung eines Metallbades Überhitzung des siedenden Chlorides eintritt, findet eine thermische Zersetzung unter Bildung von elementarem Silicium und niederen Chloriden, in der Hauptsache  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ , statt. Es erfolgt also eine Art Verkrackung nach dem Schema:

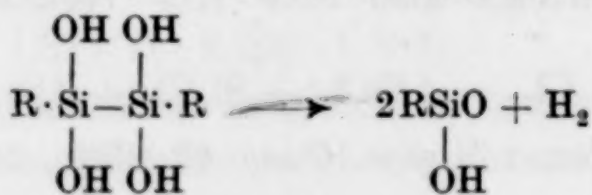


<sup>1)</sup> ODDO u. SCANDOLA, Z. phys. Chem. **62** (1909), 243.

Ebenso wie die bisher bekannten niederen Chloride des Siliciums ist auch das  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$  ungemein empfindlich gegen Wasser, von dem es sofort in lebhafter Reaktion hydrolysiert wird. Da das außerordentlich viskose Öl eine gleichmäßige Verarbeitung zu einem Hydrolysenprodukt schwierig macht, wird es zur Durchführung dieser Reaktion am besten in der 10–20fachen Menge absoluten Äthers gelöst. Eine solche Lösung kann entweder in einer Kristallschale in dünner Schicht ausgebreitet und von außen mit Kältemischung gekühlt, der Einwirkung der Luftfeuchtigkeit überlassen oder aber mit wassergesättigtem Äther durchgeschüttelt werden. Hierbei scheidet sich das Hydrolysenprodukt in Form eines feinverteilten weißen Niederschlages aus, der bequem auf eine eisgekühlte Glasnutsche abfiltriert werden kann. Man wäscht mit luftfreiem Eiswasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion aus, behandelt dann mit viel absolutem Alkohol und Äther und trocknet im Vakuum.

Der so behandelte Körper stellt ein weißes lockeres Pulver dar. Bei Berührung mit einer Flamme verpufft er sogleich energisch. Im Vakuum oder einer indifferenten Gasatmosphäre ist er bei Raumtemperatur beständig. Bei Zutritt von Luft zeigt er eine grüne Luminiszenzerscheinung. Die Analysen frischer und gealterter Präparate zeigen, daß die Verbindung in ständiger langsamer Oxydation begriffen ist. Hierbei gehen Si-Si-Bindungen in Si-O-Si-Brücken über, so daß die ursprüngliche Si-Kette immer kürzer wird. Dem frisch bereiteten Hydrolysenprodukt kommt die Formel  $\text{Si}_{10}\text{OH}_{22}$  zu. Es werden also sämtliche Cl-Atome des  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$  durch OH ersetzt. Dieser Befund ergibt sich an Hand der Analyse, bei der ebenso wie oben bei  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$  beschrieben, die durch Kalilauge freigemachte Menge an Wasserstoff gemessen wird, und aus der Bestimmung der Gewichts Differenz beim Übergang in  $\text{SiO}_2$ . Dieser wird am besten durch Zersetzen der Substanz mit wäßrigem Ammoniak in der Platinschale und anschließendes Glühen herbeigeführt.

Beim Erhitzen im Vakuum auf  $200^\circ$  tritt Zersetzung ein. Hierbei wird die Kette unter Wasserstoffentwicklung aufgesprengt, indem zunächst zwischen zwei benachbarten OH-Gruppen Wasser austritt, das dann unter Wasserstoffentwicklung und Ausbildung einer Silicium-Sauerstoffbindung im Sinne des nachstehenden Schemas reagiert:





## Analysenbeispiele:

a) 1. 0,1520 g Subst.: 45,7 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2$  (red.) und 0,1380 g  $\text{SiO}_2$ .Verhältnis  $\text{Si} : \text{H} = 1 : 1,79$  (theor.  $1 : 1,80$ ).2. x g Subst.: 47,97 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2$  (red.) und 0,1450 g  $\text{SiO}_2$ .Verhältnis  $1 : 1,80$ .3. 0,1390 (0,2426 g) Subst. ergaben nach Zersetzung mit Ammoniak und Glühen 0,1240 (0,2213 g)  $\text{SiO}_2$ . Theoretische Werte für den Übergang  $\text{Si}_{10}(\text{OH})_{22} \longrightarrow 10\text{SiO}_2 : 0,1275$  (0,2226 g).

b) 24 Stunden altes Präparat (im Exsikkator an Luft).

0,1140 g Subst.: 32,3 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2$  (red.) und 0,1008 g  $\text{SiO}_2$ .Verhältnis  $\text{Si} : \text{H} = 1 : 1,73$ .

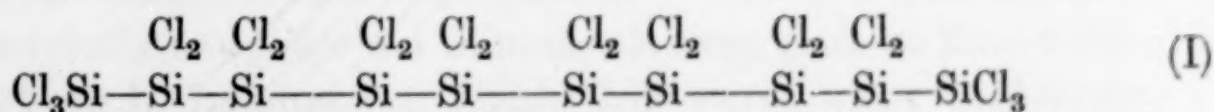
c) 18 Tage altes Präparat (ebenso).

0,1690 g Subst.: 32,51  $\text{H}_2$  (red.) und 0,1570 g  $\text{SiO}_2$ .Verhältnis  $\text{Si} : \text{H} = 1 : 1,16$ .

d) Präparat 1 Stunde im Vakuum auf 200° erhitzt.

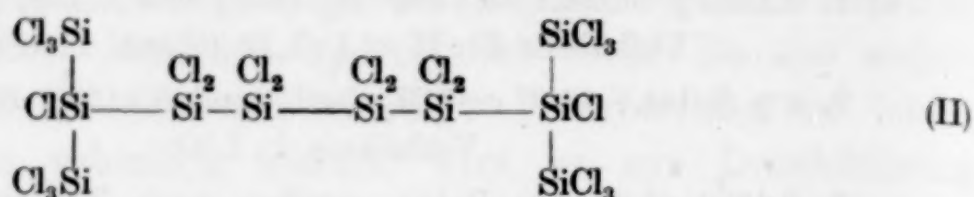
0,0908 g Subst.: 18,68 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2$  (red.) und 0,0844 g  $\text{SiO}_2$ .Verhältnis  $\text{Si} : \text{H} = 1 : 1,20$ .5. Über den Mechanismus der Reaktion  $\text{SiCl}_4 \longrightarrow \text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$ 

Über den Reaktionsverlauf bei der Bildung des  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$  kann man sich begründete Vorstellungen machen. Analog der Umsetzung von  $\text{TiCl}_4$  zu  $\text{TiCl}_3$  im STÄHLER'schen Rohr wird auch aus  $\text{SiCl}_4$  ein radikalartiges  $\text{SiCl}_3$  entstehen. Das Radikal  $\text{SiCl}_3$ , mit seinesgleichen zusammengelagert, liefert das bekannte  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ . Diese Verbindung verliert durch thermische Spaltung ein Chloratom, geht in das  $\text{Si}_2\text{Cl}_5$ -Radikal über, lagert sich mit  $\text{SiCl}_3$  zusammen und liefert  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ . Dieses wird wiederum ein Cl-Atom verlieren, wieder wird  $\text{SiCl}_3$  angelagert, und so kann durch Anlagerung dieses Radikals an das jeweilige höhere Radikal schließlich  $\text{Si}_{10}\text{Cl}_{22}$  zustande kommen. Dem Umstand, daß gerade eine Kette von 10 Si-Atomen bevorzugt gebildet wird, kann folgende Annahme gerecht werden, welche auch den Vorzug hat, die Bildung der Verbindung auf die bisher bekannten niederen Homologen zurückzuführen: Aus  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  wird  $\text{Si}_2\text{Cl}_4$ , zwei dieser Radikale lagern sich zusammen und addieren außerdem je ein aus  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  gebildetes  $\text{Si}_3\text{Cl}_7$ -Radikal.



Ob hierbei nach Formel (I) eine normale, oder nach (II) eine verzweigte Kette entsteht, ist zunächst nicht zu entscheiden, doch spricht der Umstand, daß das Chlorid nicht fest ist und auch nicht zur Kristallisation gebracht werden kann aus Analogiegründen mit

hochmolekularen Kohlenstoffverbindungen<sup>1)</sup> für eine verzweigte Kette.



Das bei der Reaktion abgespaltene Chlor gibt mit Wasserstoff sofort Chlorwasserstoff, der bei der Reaktion nachgewiesen ist. Daneben werden auch  $\text{SiHCl}_3$ ,  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  und höhere wasserstoffhaltige Siliciumchloride gebildet. Arbeitet man unter Ausschluß von Wasserstoff in Argonatmosphäre, so greift das entstehende Chlor das Silicium des Siliciumcarbides an und zerstört den Silitstab. Wir nehmen an, daß sich hierbei unter den vorherrschenden Bedingungen (hohe Temperatur und großer Siliciumüberschuß) zunächst Siliciumdichlorid bildet, das dann in Tetrachlorid und Silicium disproportioniert. Am Siliciumdichlorid konnte diese Reaktion bereits festgestellt werden. Das beim Arbeiten in Argonatmosphäre auftretende sehr feindisperse freie Silicium dürfte zum Teil seinen Ursprung in dieser Zerfallreaktion haben.

Über weitere Einzelheiten, insbesondere über Derivate des neuen Chlorides werden wir in einiger Zeit berichten.

<sup>1)</sup> Diesen Hinweis verdanke ich einer freundlichen persönlichen Mitteilung des Herrn H. STAUDINGER, Freiburg.

**Königsberg i. Pr.,** Chemisches Institut der Universität, März 1937.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. März 1937.



## Versuche zur Darstellung des Siliciumdichlorides

Von ROBERT SCHWARZ und GEORG PIETSCH

Mit einer Abbildung im Text

Bei den Elementen der vierten Hauptgruppe nimmt die Beständigkeit der zweiwertigen Verbindungen vom Blei zum Germanium stark ab, immerhin sind die Germanium-2-Verbindungen wie  $\text{GeO}$  und  $\text{GeCl}_2$  noch leicht darstellbar und besitzen eine gewisse Stabilität. Aus dieser Tatsache kann man folgern, daß schließlich auch das Silicium noch zweiwertige Verbindungen zu bilden imstande sein könnte. Einen Hinweis hierauf bietet die Existenz eines gasförmigen  $\text{SiO}$ , das bei der Reduktion von  $\text{SiO}_2$  mit Kohle entsteht und von K. F. BONHOEFFER<sup>1)</sup> durch Aufnahme von Absorptionsspektren nachgewiesen wurde. Das formal ebenfalls zweiwertige Silen<sup>2)</sup>  $(\text{SiH}_2)_x$  ist als hochpolymerer Körper mit kettenförmiger Verknüpfung der Siliciumatome nicht als eigentlich zweiwertige Verbindung anzusprechen.

Da wir in einer Reihe von Untersuchungen die Erfahrung gemacht haben, daß die Glimmentladung ein wirksames präparatives Hilfsmittel für die Darstellung neuer, auf anderem Wege wohl kaum zugänglicher Verbindungen leicht zersetzlicher Art, wie Schwefeltetroxyd und Stickstofftrioxyd, bedeutet, versuchten wir, diese Methode auch auf das Problem der Gewinnung zweiwertiger Siliciumverbindungen anzuwenden. Es war zu erwarten, daß bei der Glimmentladung in Wasserstoffatmosphäre besonders kräftige Reduktionswirkung auftreten und es bei der Eigenart der Methode gelingen würde, auch sehr instabile Reduktionsprodukte aus dem Gasraum auszuscheiden und der Untersuchung in Substanz zugänglich zu machen.

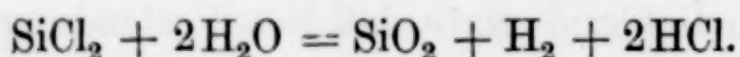
Ein im Hinblick auf das vorliegende Thema durchgeführter Vorversuch mit Zinn-4-chlorid zeigte, daß diese Verbindung im Gaszustand in Wasserstoffatmosphäre bei Glimmentladung glatt zu Zinn-2-chlorid reduziert wird. Bildung von Zinnhydrid wurde nicht beobachtet.

Bei der Umsetzung zwischen Siliciumtetrachlorid-Dampf und Wasserstoff in der Glimmentladung liegen die Verhältnisse viel

<sup>1)</sup> K. F. BONHOEFFER, Z. phys. Chem. 131 (1928), 363.

<sup>2)</sup> R. SCHWARZ u. F. HEINRICH, Z. anorg. u. allg. Chem. 221 (1935), 276.

komplizierter, da eine große Zahl verschiedenartiger Reaktionsprodukte entsteht. Neben dem im Entladungsrohr selbst zur Abscheidung gelangenden Silicium und dem dort und auch in den Fallen auftretenden gelbbraunen Polysilen,  $(\text{SiH}_2)_x$ , sowie großen Mengen von Chlorwasserstoff entstehen in reichlicher Menge gechlorte Monosilane, das Pentachlordisilan  $\text{Si}_2\text{HCl}_5$  und schließlich auch sehr kleine Mengen eines bei Raumtemperatur beständigen festen weißen Produktes, das als das gesuchte Dichlorid,  $\text{SiCl}_2$ , angesprochen wurde. Da es nicht nur im Entladungsrohr selbst, sondern auch in den weit davon entfernt liegenden Fallen auftritt, ist anzunehmen, daß die Verbindung im Augenblick ihrer Entstehung monomer und gasförmig ist und nach kurzer Zeit eine irreversible Kondensation erfährt. Einmal abgeschieden ist es im Vakuum oder Gasraum nicht mehr transportabel, zeigt somit also salzartigen Charakter und entspricht den festen Chloriden des zweiwertigen Germaniums und Zinns. Was die Isolierung des Chlorides besonders stört, ist der Umstand, daß auch das Hydrid  $\text{SiH}_2$  in niedrigmolekularem Zustand als Gas weite Räume durchwandert und sich an Stoßstellen beim Aufprallen auf die Wandungen der Fallen als hellbrauner Beschlag niederschlägt, und zwar unmittelbar neben oder gemeinsam mit dem weißen Chloride. Anfänglich wurde versucht, durch verschieden starke Kühlung der von den Reaktionsprodukten durchströmten Räume oder auch durch Bremsvorrichtungen in Form stark gewundener Glasröhren eine getrennte Abscheidung der bei Raumtemperatur nicht flüchtigen Produkte zu bewirken; jedoch konnte dieses Ziel nie ganz erreicht werden. In den seltenen Fällen, wo das Chlorid für sich allein zur Abscheidung kam, konnte es einer direkten Analyse zugänglich gemacht werden. Hierfür bestehen zwei voneinander unabhängig und sich gegenseitig kontrollierende Verfahren: 1. die Bestimmung des Verhältnisses  $\text{Si}:\text{Cl}$  in wäßriger Lösung nach den üblichen Methoden; 2. die Feststellung der bei der Zersetzung mit Kalilauge freiwerdenden Wasserstoffmengen, die mit einem Mol  $\text{H}_2$  auf 1 Atom Si für  $\text{SiCl}_2$  charakteristisch ist,



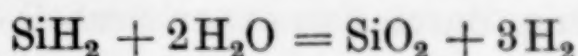
Nach beiden Methoden erhielten wir Werte, die der Formel  $\text{SiCl}_2$  ziemlich befriedigend entsprachen<sup>1)</sup>. Da die Analysen infolge

<sup>1)</sup> Gechlorte höhere Silane, die ähnliche Analysendaten ergeben würden wie  $\text{Si}_3\text{H}_2\text{Cl}_6$  (Verhältnis  $\text{Si}:\text{Cl}:\text{H} = 1:2:1,33$ ) oder  $\text{Si}_4\text{H}_2\text{Cl}_6$  ( $1:2:1,25$ ) sind bei Raumtemperatur noch flüssig, können also nicht  $\text{SiCl}_2$  vortäuschen.



der sehr geringen Ausbeute nur mit Milligrammen von Substanz und auch nur in beschränkter Zahl ausgeführt werden konnten, reicht das Ergebnis noch nicht hin, um die Verbindung als einwandfrei sichergestellt bezeichnen zu können.

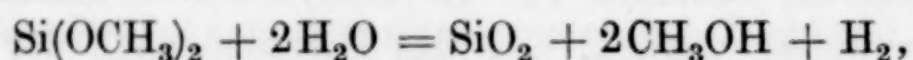
Analysen an dem Substanzgemisch Dichlorid und Polysilen, die, einmal zusammen abgeschieden, zunächst nicht weiter trennbar schienen, konnten ebenfalls für die analytische Erfassung des Dichlorides verwertet werden. Da das Polysilen nach der Gleichung



bei der Umsetzung mit Kalilauge reagiert, also dreimal soviel Wasserstoff wie das Dichlorid liefert, kann man folgendermaßen vorgehen: Man ermittelt die Gesamtmenge Silicium, die Menge des vorhandenen Chlors und die Gesamtmenge des entwickelten Wasserstoffs, berechnet dann aus dem Chlorwert die Menge des im Gemisch vorliegenden  $\text{SiCl}_2$  und kann dann aus dem Siliciumwert die Menge des Polysilens und die von dem Gemisch zu erwartende Menge Wasserstoff berechnen. Diese muß mit dem experimentell ermittelten Werte übereinstimmen. Weiter unten angeführte Beispiele zeigen die Gültigkeit dieser Analysenmethode, aus der sich, wenn auch nur auf indirektem Wege, auf die Existenz des Siliciumdichlorides schließen läßt.

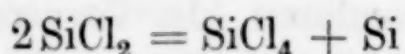
Es wurde schließlich versucht, das Dichlorid aus den festen Abscheidungsprodukten im Entladungsrohr und in den Fällen mit einem geeigneten Lösungsmittel, welches das Dichlorid chemisch unverändert läßt, herauszulösen. In Vorversuchen zeigte sich, daß dies mit absolutem Methylalkohol geschehen kann. Bei den mit größeren Substanzmengen durchgeführten Hauptversuchen ergab sich aber eine unerwartete Schwierigkeit dadurch, daß nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels über dem festen weißen Chlorid eine farblose Flüssigkeit übrigblieb, die bei Raumtemperatur einen so niedrigen Dampfdruck besaß, daß ein Abdestillieren selbst bei tagelang durchgeführten Versuchen mit einer durch flüssige Luft gekühlten Vorlage, nicht feststellbar war. Die Analyse des Gemisches durch Umsetzung mit Kalilauge ergab an Hand der entwickelten Wasserstoffmengen, daß das Silicium in zweiwertiger Form vorlag. Wir haben die Vermutung, daß die Flüssigkeit eine aus  $\text{SiCl}_2$  und Methylalkohol gebildete esterartige Verbindung, etwa der Formel  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ , ist. Auffallend bleibt der ungemein niedrige Dampfdruck der Flüssigkeit, der auf Polymerisation hindeutet. Diese Erklärung

des Phänomens wird durch die Beobachtung gestützt, daß beim Einfließenlassen des Methylalkohols in die das Polysilendichloridgemisch enthaltenden Teile der Apparatur, neben einer beträchtlichen Gasentwicklung (HCl) eine nicht unbeträchtliche Wärmeentwicklung auftrat. Da der angenommene Ester bei der hydrolytischen Zersetzung ebenso wie das Dichlorid selbst pro Grammatom Silicium 1 Mol  $H_2$  liefert:



wird unsere Vorstellung durch den experimentell ermittelten Wasserstoffwert gestützt. Aus der durch Analyse ermittelten Chlor- und Gesamtsiliciummenge ließ sich das Dichloridesterverhältnis berechnen; es betrug im Mittel 1/11. Versuche, die Flüssigkeit im Vakuum bei Temperaturen von etwa  $300^\circ$  abzudestillieren, hatten keinen Erfolg, da hierbei Zersetzung eintrat. Es hinterblieben hierbei schwach braun gefärbte, schuppenförmige transparente Blättchen, die an der Luft nach schwachem Erhitzen mit hellem weißen Licht verbrannten. Die Klärung der geschilderten Beobachtungen muß weiteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Über den mit allem Vorbehalt als Siliciumdichlorid angesprochenen Körper können wir bis jetzt folgende Aussage machen: Er stellt eine feste weiße Substanz dar, die bei Raumtemperatur unter völligem Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff beständig ist. Beim Erhitzen auf  $400^\circ$  zerfällt er unter Abscheidung von elementarem Silicium und Bildung von Tetrachlorid, was für eine Disproportionierung nach



spricht. Mit Wasser tritt unter Freiwerden von Wasserstoff stürmische Zersetzung ein. Diese Reaktion ist so lebhaft, daß selbst in einer alkalischen Jodlösung neben der Umsetzung mit Jod noch Wasserstoffentwicklung eintritt. Beim Umsatz mit einer Silbernitratlösung wird Chlorsilber und zugleich auch elementares Silber ausgeschieden. Das Chlorid löst sich in absolutem Methylalkohol; es tritt aber in diesem Lösungsmittel teilweise eine als Veresterung gedeutete Umsetzung ein.

#### Apparatur und Arbeitsweise

Der Hauptteil unserer Apparatur ist in Abb. 1 wiedergegeben. Er besteht aus einer Entladungsröhre *E*, mit senkrecht angeordneten, hängenden Aluminiumelektroden, einer in der Zeichnung nicht wiedergegebenen Anordnung für die Darstellung, Reinigung und



Trocknung von Wasserstoff, einem Vorratsbehälter für das Siliciumtetrachlorid, 2 Strömungsmessern, einer Anzahl von Fallen und Ausfrieraschen, Manometern und einer wassergekühlten rotierenden Ölpumpe. Die Elektroden wurden mit Hilfe eines Ventilators durch Luft gekühlt.

Die auf der Zeichnung angegebenen Schliffe an den Verbindungsstellen zwischen dem Entladungsrohr und den Fallen wurden in einigen Versuchsreihen fortgelassen; es wurden in diesen Fällen die einzelnen Apparaturteile direkt aneinandergeschmolzen. Die Entladung wurde mit Hilfe eines Transformators, der 10000 Volt lieferte, be-

trieben. Die Stromstärke des Primärkreises betrug meist 5 Amp. Die Zuführung des Tetrachloridampfes geschah absichtlich in großem Abstand von den Elektrodenräumen, um diese vor einer Abscheidung fester Reaktionsprodukte und einem Angriff durch die

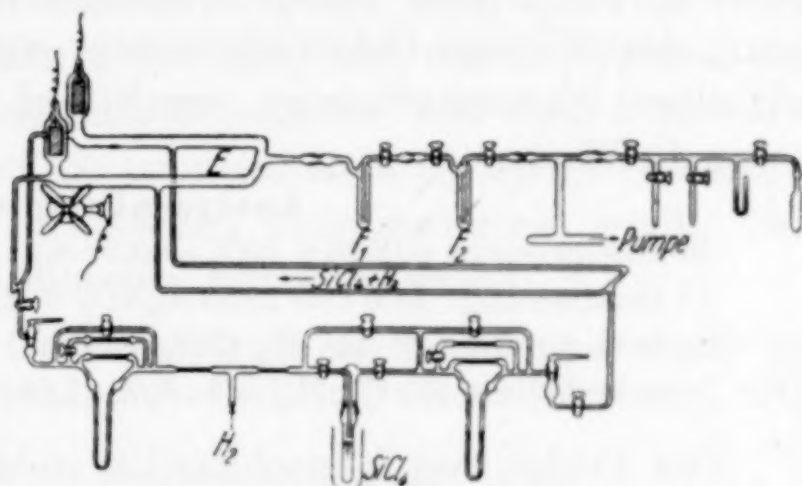


Abb. 1

Gase zu schützen. Aus demselben Grunde erfolgte die Zuführung der Hauptmenge des Wasserstoffes an dem Kopfende der U-Röhre. Das Verhältnis  $\text{SiCl}_4 : \text{H}_2$  variierte von 1 : 2 bis 1 : 15; in der Mehrzahl der Versuche wurde das letztgenannte Verhältnis verwendet, nachdem sich gezeigt hatte, daß die unerwünschte Polysilenbildung auch bei Anwendung eines Unterschusses an Wasserstoff nicht zu vermeiden war. Vor Beginn jedes Versuches wurde die Apparatur im Hochvakuum sehr sorgfältig abgeheizt, um auch die letzten Reste von Feuchtigkeit zu entfernen. Während des Versuches herrschte bei einströmendem Gasgemisch und arbeitender Vakuumpumpe in dem Entladungsrohr ein durchschnittlicher Druck von 4—5 mm Hg.

#### Reaktionsverlauf und Umsetzungsprodukte

Nach dem Einschalten der Entladung trat schon nach wenigen Minuten ein goldgelb bis hellbraun gefärbter Beschlag in dem hinteren Teil des Entladungsrohres auf. Neben diesem zeigten sich gelegentlich auch rein weiße Beschläge. Im weiteren Verlauf kam es an den Eintrittsstellen der beiden ersten Fallen  $F_1$  und  $F_2$ , die in ihrem unteren Teile mit flüssiger Luft gekühlt waren, aus dem Gas-

strom heraus zur Abscheidung hellbrauner Produkte. Unmittelbar unter denselben zeigten sich rein weiße ringförmige Niederschläge. Im unteren Teil der gekühlten Fallen kamen die übrigen bei Raumtemperatur gasförmigen oder flüssigen Reaktionsprodukte als feste weiße Substanzen zur Abscheidung. Diese wurden nach beendetem Versuch in die Schlußfalle  $F_5$  überdestilliert und einer Fraktionierung unterworfen. Neben großen Mengen Chlorwasserstoff waren gechlorte Silane entstanden, von denen Di-, Tri- und Tetrachlormonosilan tensimetrisch auf Grund der Dampfdruckdaten von A. STOCK und C. SOMIESKI<sup>1)</sup> nachgewiesen wurden. Eine analytische Untersuchung der letzten schwer flüchtigen Komponente durch Bestimmung des Silicium-Chlorverhältnisses und der mit Kalilauge entwickelten Wasserstoffmenge ergab auf Pentachlorsilan,  $\text{Si}_2\text{HCl}_5$ , passende Werte.

#### Analysenbeispiel

Si-Bestimmung: 0,0576 g  $\text{SiO}_2 = 0,96$  mg Atome Si.

Cl-Bestimmung: 24,6 cm<sup>3</sup> n/10- $\text{AgNO}_3 = 2,46$  mg Atome Cl.

$\text{H}_2$ -Bestimmung: 23 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2$  (20°, 771 mm) = 0,97 mMole  $\text{H}_2$ .

Atomverhältnis Si : Cl :  $\text{H}_2 = 1 : 2,56 : 1,01$  (Theor. 1 : 2,50 : 1,00).

Das Fehlen von Monochlorsilan steht in Übereinstimmung mit der von A. STOCK und C. SOMIESKI gemachten Beobachtung über die Bevorzugung der mittleren Chlorierungsstufen bei der Umsetzung der Silane mit Halogen-Wasserstoff.

Nach dem Abdestillieren aller flüchtigen Bestandteile verblieben in den beiden ersten Fallen nur die braunen bzw. weißen festen Beschläge, die im Hochvakuum zur Entfernung flüchtiger Anteile längere Zeit stehen blieben und dann der Analyse unterworfen wurden. In einigen Fällen war der Beschlag in  $F_2$  rein weiß. Die analytische Ermittlung des Silicium-Chlorverhältnisses ergab Werte, die auf die Zusammensetzung  $\text{SiCl}_2$  schließen lassen. Das theoretisch geforderte Verhältnis 1 : 2,0 konnte allerdings nur einmal festgestellt werden; andere Analysen ergaben das Verhältnis 1 : 2,8 und 1 : 1,7. In einem Falle wurde auch der bei der Zersetzung mit Kalilauge entwickelte Wasserstoff bestimmt, dessen Wert unter Berücksichtigung der durch die kleinen Substanzmengen bedingten Ungenauigkeit hinreichend mit dem theoretisch zu fordernden Werte übereinstimmte. Die Siliciumbestimmungen wurden kolorimetrisch nach der

<sup>1)</sup> Auf Grund der Dampfdruckdaten von A. STOCK u. C. SOMIESKI, Ber. 52 (1919), 718; 53 (1920), 761; A. STOCK u. F. ZEIDLER, Ber. 56 (1923), 988; A. STOCK, C. SOMIESKI u. R. WINTGEN, Ber. 50 (1917), 1761.



Methode von L. W. WINKLER<sup>1)</sup>, die Chlorbestimmungen titrimetrisch nach VOLHARD durchgeführt. Hierbei, ebenso wie bei den Wasserstoffbestimmungen, wurden Mikrobüretten verwendet.

#### Analysenbeispiel

- a)  $\text{SiO}_2$ -Bestimmung:  $4,0 \text{ cm}^3 \text{ K}_2\text{CrO}_4$ -Lösung = 0,07 mg Atome Si.
- b) Cl-Bestimmung:  $1,4 \text{ cm}^3 \text{ n/10-AgNO}_3$  = 0,14 mg Atome Cl.
- c)  $\text{H}_2$ -Bestimmung:  $2,3 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$  ( $21^\circ$ , 760 mm) = 0,09 mMole  $\text{H}_2$ .

Die in der ersten Falle vorliegenden Beschläge, die deutlich als Gemisch einer weißen und braunen Substanz zu erkennen waren, wurden, wie bereits oben auseinandergesetzt, zur indirekten Analyse auf  $\text{SiCl}_2$  verwendet. Bei einem Gemisch von  $\text{SiH}_2$  und  $\text{SiCl}_2$  läßt sich durch die Chlorbestimmung die Menge des  $\text{SiCl}_2$  und durch Differenz aus dem Si-Wert die Menge des  $\text{SiH}_2$  berechnen. Auf Grund der Zersetzungsgleichung kann man die zu erwartende  $\text{H}_2$ -Menge errechnen, die mit der experimentell ermittelten übereinstimmen muß. Daß dies der Fall ist, zeigt das folgende Analysenbeispiel:

Gefunden 0,65 mg Atome Cl. Entsprechend liegen 0,325 mg Atome Si als  $\text{SiCl}_2$  vor. Gefundene Gesamtmenge Si = 0,60 mg Atome. Rest für  $\text{SiH}_2$  = 0,275 Si.

0,325 mg Atome Si als  $\text{SiCl}_2$  liefern 0,325 mMole  $\text{H}_2$

0,275 mg Atome Si als  $\text{SiH}_2$  liefern 0,825 mMole  $\text{H}_2$

Summe 0,600 mg Atome Si liefern 1,150 mMole  $\text{H}_2$ .

Gefunden wurden  $29,7 \text{ cm}^3 \text{ H}_2$  ( $24^\circ$ , 766 mm) = 1,20 mMole  $\text{H}_2$ .

#### Versuche zur Abtrennung des Dichlorides mit Methylalkohol

Vorversuche zeigten, daß bei der Behandlung der im Entladungsrohr selbst und in den Fallen sitzenden braunen im wesentlichen aus Polysilen bestehenden Abscheidungen mit Methylalkohol oder Dioxan ein Produkt herausgelöst werden konnte, das nach dem Verdampfen des Lösungsmittels als weißer Rückstand hinterblieb, dessen qualitative Analyse für ein niederes Chlorid des Siliciums sprach. Nach der Zersetzung mit Wasser konnte die Kieselsäure in salzsaurer Lösung mit Ammoniummolybdat, das Chlor in salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat nachgewiesen werden. Die wäßrige Lösung reduzierte Silbernitrat äußerst stark. Bei der Zersetzung mit Wasser trat Wasserstoffentwicklung und am Geruch nachgewiesene Silanbildung ein. Für die Hauptversuche wurde die Apparatur in der Weise erweitert, daß eine Ausspülung des Entladungsrohres und der beiden ersten Fallen mit absolutem Methylalkohol möglich wurde. Die methylalkoholische Lösung wurde durch Wasser-

<sup>1)</sup> L. W. WINKLER, Angew. Chem. 27 (1914), 511.

stoff über ein Jenaer Filter gedrückt, das die suspendierten Polysilenteilchen zurückhielt. Die Lösung gelangte in eine Falle, aus der der Methylalkohol in das Ausgangsgefäß zurückdestilliert werden konnte, so daß wiederholte Behandlung der Apparatur mit der gleichen Menge Methylalkohol ermöglicht war. Der Methylalkohol wurde nach der Vorschrift von LUND und BJERRUM<sup>1)</sup> mittels Magnesiummethylat entwässert und unter Luftabschluß in ein Vorratsgefäß destilliert, das an die Entladungsapparatur angeschlossen wurde.

Nachdem die Auswaschung der braunen Reaktionsrückstände beendet und der überschüssige Methylalkohol abdestilliert worden war, verblieb in der Falle eine farblose bis schwach gelb gefärbte Flüssigkeit mit einem weißen Bodenkörper, der deutlich kristallinen Charakter hatte. Da die überstehende Flüssigkeit auch bei einer Temperatur von 100° nicht abdestilliert werden konnte, eine höhere Erhitzung aber im Hinblick auf die Temperaturempfindlichkeit des Bodenkörpers nicht zweckmäßig erschien, wurde der Gesamtinhalt der Falle dem üblichen Analysengang unterworfen. Die Wasserstoffbestimmung ergab annähernd das Verhältnis 1 Si : 1 H<sub>2</sub>, wie es für das Vorliegen einer Verbindung des zweiwertigen Siliciums zu fordern ist. Das Verhältnis Si : Cl betrug etwa 1 : 0,17, woraus man errechnen kann, daß das Verhältnis von SiCl<sub>2</sub> zu der chlorfreien, als Ester gedeuteten zweiwertigen Siliciumverbindung etwa 1 : 11 beträgt.

#### Analysenbeispiel

Si-Bestimmung: 0,4516 g SiO<sub>2</sub> = 7,52 mg Atome Si.

Cl-Bestimmung: 12,78 cm<sup>3</sup> n/10-AgNO<sub>3</sub> = 1,28 mg Atome Cl.

H<sub>2</sub>-Bestimmung: 210 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> (24°, 759 mm) = 8,59 mMole H<sub>2</sub>.

---

<sup>1)</sup> H. LUND u. J. BJERRUM, Ber. 64 (1931), 210.

**Königsberg i. Pr.**, Chemisches Institut der Universität, März 1937.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. März 1937.



# Über die Konstitution der Erythro- und Rhodochromsalze

Von K. A. JENSEN

Mit einer Abbildung im Text

Zu den interessantesten der zweikernigen Komplexverbindungen gehören die von S. M. JÖRGENSEN<sup>1)</sup> entdeckten isomeren Erythro- und Rhodochromsalze von der empirischen Formel  $\text{Cr}_2(\text{NH}_3)_{10}(\text{OH})\text{X}_5$  ( $\text{X} = 1$  Äquivalent Säurerest). Die Isomerie zwischen diesen Verbindungen wurde von WERNER<sup>2)</sup> als eine „Valenzisomerie“ erklärt; in derselben Weise wurden auch zwei von WERNER entdeckte isomere Kobaltverbindungen<sup>3)</sup> als valenzisomer angesehen. Der Begriff der „Valenzisomerie“ setzt aber voraus, daß ein Unterschied zwischen „Haupt“- und „Neben“-Valenz besteht, und nach unserem jetzigen Wissen existiert ein solcher Unterschied nicht; eine Isomerie im Sinne der WERNER'schen Valenzisomerie kann deshalb nicht existieren. Es ist eigentümlich, daß, obwohl WERNER bereits 1913<sup>4)</sup> zu der Anschauung kam, daß kein prinzipieller Unterschied zwischen Haupt- und Nebenvaleanzbindungen bestehen kann, so wird der Begriff der Valenzisomerie (oder jedenfalls die valenzisomeren Formeln) stets, nicht nur in der letzten Ausgabe der „Neueren Anschauungen“ (1923), sondern auch in den neuesten Lehrbüchern (REMY, 1932; EPHRAIM, 1934) und Handbüchern (GMELIN: Kobalt, 1930; ABEGG: Kobalt, 1935) der anorganischen Chemie aufrechterhalten.

Da die Isomerie nicht eine „Valenzisomerie“ sein kann, fragt es sich, wie sie dann aufzufassen ist. Es wird im folgenden versucht, eine Antwort hierauf zu geben.

Es seien zunächst die wichtigsten Tatsachen, die Erythro- und Rhodochromsalze betreffend, zusammengestellt. Das Rhodochlorid wird durch Oxydation einer mit viel  $\text{NH}_4\text{Cl}$  versetzten ammoniakalischen

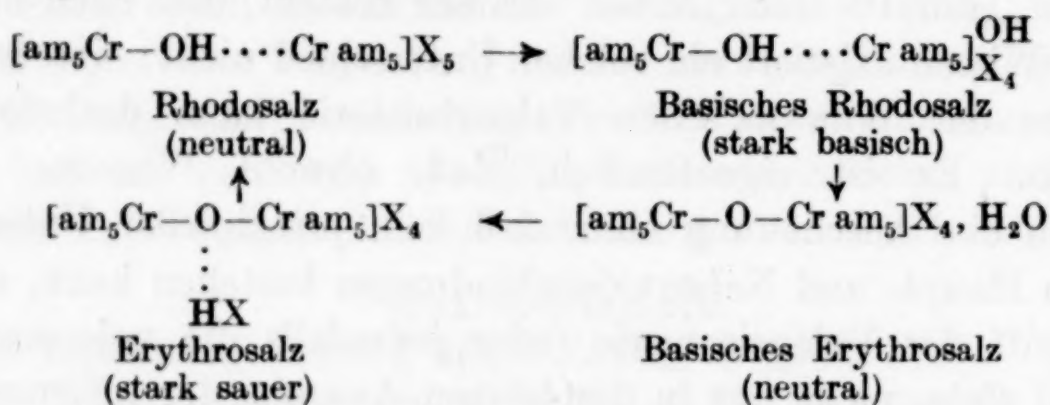
<sup>1)</sup> S. M. JÖRGENSEN, Journ. prakt. Chem. [2], 25 (1882), 321, 398.

<sup>2)</sup> A. WERNER, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. 2. Aufl. (1909), 290.

<sup>3)</sup> A. WERNER, Lieb. Ann. 375 (1910), 70, 72; Ber. 47 (1914), 1961.

<sup>4)</sup> A. WERNER, Nobelvortrag 1913. Naturwiss. 2 (1914), 4.

Chromochloridlösung gebildet; es ist hellrot und geht in Ammoniakwasser oder Natriumhydroxyd mit indigoblauer Farbe in Lösung, indem es in basisches Rhodochlorid übergeht. Das basische Rhodobromid ist besonders schwerlöslich und wird deshalb direkt durch Oxydation einer mit nicht zu viel  $\text{NH}_4\text{Br}$  versetzten Chromobromidlösung gebildet. Die normalen Rhodosalze reagieren neutral<sup>1)</sup>, die basischen stark alkalisch. Die blauen Lösungen der basischen Rhodosalze werden nach  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stunde karmesinrot gefärbt, indem sie in basische Erythrosalze übergehen (diese können mit Alkohol gefällt werden); durch Zusatz von konzentrierten Säuren werden aus diesen Lösungen die normalen Erythrosalze gefällt. Sowohl die normalen als die basischen Erythrosalze sind rot und im Gegensatz zu den Rhodosalzen sehr leichtlöslich in Wasser. Die normalen Erythrosalze reagieren sauer<sup>2)</sup>, die basischen praktisch neutral (sehr schwach alkalisch). Durch Erhitzen auf  $100^\circ$  werden die normalen Erythrosalze ohne Gewichtsverlust in die normalen Rhodosalze umgewandelt. Die Isomerie zwischen diesen Verbindungen wurde von WERNER durch folgendes Schema erklärt:



Da nun aber kein Unterschied zwischen Haupt- und Nebenvalenz besteht, werden die angegebenen Formeln der normalen Rhodo- und Erythrosalze identisch. Die für die basischen Rhodosalze angegebene Formel kann ferner nicht richtig sein, schon deshalb, weil die basischen Salze eine ganz andere Farbe als die normalen haben, obwohl das farbige Kation nach der Formel unverändert ist; es wäre zu erwarten, daß die Verbindungen  $[\text{Cr}_2\text{am}_{10}\text{OH}]\text{X}_5$  alle annähernd dieselbe Farbe haben, so lange X farblose Anionen bedeutet (tatsächlich sind Chlorid, Bromid, Nitrat, Sulfat und Dithionat alle von derselben Farbe). Völlig ausgeschlossen wird die

<sup>1)</sup> Mit der „Reaktion“ wird hier stets die Reaktion einer wäßrigen Lösung gegenüber Lackmus gemeint.

<sup>2)</sup> S. M. JÖRGENSEN schreibt versehentlich (S. 404): neutral. In WERNER's „Neuere Anschauungen“ ist die Reaktion richtig als stark sauer angegeben.



Formel dadurch, daß sie ein Molekül Wasser zu viel enthält, denn die Verbindung kann auch aus dem normalen Salz und flüssigem Ammoniak, also durch einfache Abspaltung von HX gebildet werden (vgl. unten). Endlich ist zu bemerken, daß die den basischen Erythrosalzen zugeteilte Formel die Formel einer mit den normalen Rhodosalzen korrespondierenden Base (in BRÖNSTED'schem Sinn) ist.

Zur Verfügung stehen also nur zwei Formeln, die folgendermaßen zusammengehören müssen:



Wenn die Kationensäure neutral reagiert (die eine sehr schwache Säure ist), muß die korrespondierende Base stark basisch sein, und wenn die Kationensäure eine starke Säure ist, kann die korrespondierende Base nur schwach sein. Da Ol-Salze gewöhnlich neutral reagieren, ist es wahrscheinlich, daß obenstehende Formeln den Rhodosalzen gehören.

Wenn die beiden Chromatome durch ein Sauerstoffatom zusammengehalten werden sollen, gibt es keine anderen möglichen Konstitutionsformeln, denn: 1. die Formeln können nicht verdoppelt werden, wenn man nicht zu einer ganz unwahrscheinlichen und willkürlichen Überschreitung der Koordinationszahl 6 greift, und 2. die Formeln der normalen Salze können nicht halbiert werden, da das Verhältnis Cr : X gleich 2 : 5 ist. Die Formeln der wasserhaltigen, basischen Salze können allerdings halbiert werden, wie aber unten gezeigt wird, ist das Wassermolekül, das gewöhnlich in den basischen Salzen gefunden wird, kein wesentlicher Bestandteil der Verbindungen, sondern nur als Kristallwasser anzusprechen. Außerdem gehört die halbierte Formel den Hydroxopentamminsalzen, welche ganz verschieden von den basischen Erythro- und Rhodosalzen sind.

Da also nur das eine Paar der Verbindungen eine O-Brücke enthalten kann, bleiben für das andere Paar nur folgende Möglichkeiten für eine Konstitutionsformel: 1. sie enthalten eine Acido-Brücke; 2. sie enthalten eine Aminobrücke oder 3. sie sind überhaupt nicht zweikernige Verbindungen.

Die erste Möglichkeit kann sofort ausgeschieden werden, da alle 5 Säurereste ionogen sind, sowohl in den normalen als in den basischen Salzen und sowohl in den Erythro- als in den Rhodosalzen.

Nach der dritten Möglichkeit könnte das normale Salz als ein äquimolekulares Gemisch oder als Molekülverbindung von Hydroxopentamminsalz und Purpureosalz ( $[\text{am}_5\text{CrOH}]\text{X}_2$ ,  $[\text{am}_5\text{CrX}]\text{X}_2$ ) formuliert werden. Abgesehen davon, daß eine solche Formulierung von vornherein sehr unwahrscheinlich ist, wird sie wieder dadurch ausgeschlossen, daß die Säurereste ionogen sind. Die Debyediagramme des Erythro- und Rhodobromids sind auch ganz verschieden von denen des Purpureobromids.

Es bleibt also nur die zweite Möglichkeit zurück, wenn man die Isomerie durch die jetzigen Valenzvorstellungen, ohne Zusatzthesen, erklären will, denn — es muß hervorgehoben werden — es handelt sich bei den beiden isomeren Reihen um wohldefinierte, in chemischer Hinsicht ganz verschiedene Verbindungen. Es wurden die wesentlichsten der Angaben von S. M. JÖRGENSEN nachgeprüft und bestätigt.

Für die andere isomere Reihe kommt man also zu den folgenden Formeln:



Da Ol-Salze gewöhnlich neutral reagieren, ist es, wie genannt, wahrscheinlich, daß die Rhodosalze die  $\mu$ -Ol- und  $\mu$ -Oxoverbindungen sind<sup>1)</sup>. Die  $\mu$ -Aminoformeln entsprechen dann den Erythrosalzen; sie sind auch ganz gut in Übereinstimmung mit den Eigenschaften der Verbindungen. Da Aquosalze gewöhnlich sauer reagieren, ist die saure Reaktion der Erythrosalze verständlich, und da sie offenbar ziemlich starke Säuren sind, können die entsprechenden Hydroxoverbindungen nur schwache Basen sein. Gegen diese Konstitutionsformeln läßt sich aber eine naheliegende Einwendung richten:

Durch Einwirkung von verdünnten Säuren (oder Ammoniak) gehen sowohl die Rhodo-<sup>2)</sup> als die Erythrosalze in Roseosalze über,

<sup>1)</sup> Durch Einwirkung von Sauerstoff auf ammoniakalische Lösungen von Chromosalzen bilden sich also  $\mu$ -Oxoverbindungen, während Kobaltosalze unter denselben Bedingungen  $\mu$ -Peroxoverbindungen geben. Dies hängt wohl mit den besonders stark reduzierenden Eigenschaften der Chromosalze zusammen.

<sup>2)</sup> Es wurde gefunden, daß die Umwandlung von Rhodosalz in Roseosalz durch verdünntes Ammoniak über das Erythrosalz geht. Eine dunkelblaue Lösung von Rhodobromid in verdünntem Ammoniakwasser wird beim Erhitzen auf 40–50° sofort karmesinrot, und aus dieser Lösung wird beim Abkühlen und Versetzen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure Erythrobromid in fast quantitativer Ausbeute gefällt (die obenstehende Flüssigkeit ist nur rötlich). Wird



und durch Kochen mit starker HCl oder HBr geben beide Purpureosalze, letztere wie es scheint in quantitativer Menge, denn es können diese schwerlöslichen Verbindungen in beiden Fällen in einer Ausbeute von 97—98% der theoretischen isoliert werden. Diese Prozesse sind mit der symmetrischen  $\mu$ -Ol-Formel in sehr guter Übereinstimmung, für eine Verbindung mit der unsymmetrischen  $\mu$ -Aminofornel konnte aber erwartet werden, daß sich nicht nur Purpureosalz, sondern auch Hexamminsalz und Diaquotetramminsalz geben würde; das wenig beständige Hexamminsalz wird allerdings unter den Versuchsbedingungen weiter in Roseosalz und Purpureosalz umgewandelt, das Diaquosalz kann aber nicht Purpureosalz geben, so daß die fast quantitative Ausbeute an diesem nicht mit der letzten Reaktion verträglich ist. Die vorgeschlagene Formel wird natürlich nicht hierdurch ausgeschlossen, da es möglich ist, daß die Spaltung der unsymmetrischen Verbindung fast ausschließlich in der einen Richtung verläuft. Es wäre aber von Interesse, die Formel auf chemischem Wege zu stützen.

Nach der für das Erythrobromid vorgeschlagenen Formel konnte erwartet werden, daß es durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak eine Dekammin- $\mu$ -Aminoverbindung geben würde:



Es wurde aber gefunden, daß es überraschenderweise von flüssigem Ammoniak in das Rhodobromid umgelagert wird. Es wurden durch die Versuche mit flüssigem Ammoniak folgende Ergebnisse gewonnen:

Das Rhodobromid wird durch Übergießen mit flüssigem Ammoniak in das blaue, basische Bromid umgewandelt, und dieses löst sich nicht und wird auch bei langer Einwirkung (mehrere Wochen bei Zimmertemperatur, in zugeschmolzenem Glasrohr) nicht verändert. Das Erythrobromid geht dagegen leicht in flüssigem Ammoniak mit tief karmesinroter Farbe in Lösung; nach ein paar Stunden beginnt diese Lösung (in einem Glasrohr eingeschmolzen) kleine, dunkelblaue Kristalle auszuscheiden, und nach 24 Stunden ist fast die ganze Menge der gelösten Verbindung in Form eines dunkel-

auf etwas höhere Temperatur erhitzt, so wird die Lösung mehr violettrot, und die Ausbeute an Erythrobromid ist geringer (die obenstehende Flüssigkeit dunkelrot). Wird endlich die ammoniakalische Lösung des Rhodobromids eben zum Sieden erhitzt, so bekommt man beim Abkühlen und Versetzen mit Bromwasserstoffsäure überhaupt keine sofortige Fällung; dagegen wird allmählich und unvollständig das Roseobromid gefällt.

blauen, kristallinen Niederschlag ausgeschieden. Nach dem Öffnen des Glasrohres wurde das Ammoniak abgegossen und der Niederschlag durch Dekantieren mit flüssigem Ammoniak gewaschen ( $\text{NH}_4\text{Br}$  ist leichtlöslich in flüssigem Ammoniak). Die blaue Verbindung erwies sich nach Zusammensetzung und Reaktionen als das basische Rhodobromid. Das basische Erythrobromid war also umgelagert worden. Da das basische Erythrobromid nach der angenommenen Formel eine OH-Gruppe enthält, die voraussichtlich weniger leicht als ein Wassermolekül gegen Ammoniak ausgetauscht wird, wurde ein Versuch angestellt, in welchem das Erythrobromid nicht in reinem Ammoniak, sondern in einer (bei dem Siedepunkt des Ammoniaks) gesättigten Lösung von  $\text{NH}_4\text{Br}$  in Ammoniak gelöst wurde. Aus der karmesinroten Lösung wurde diesmal kein Niederschlag ausgeschieden; die Lösung wurde dagegen im Laufe von 24 Stunden violettrot gefärbt, und bei Abdampfung des Ammoniaks wurde ein hellroter Rückstand erhalten; dieser wurde mit ein wenig Wasser behandelt, um das Ammoniumbromid zu lösen, und der abfiltrierte und über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknete Rückstand wurde als normales Rhodobromid identifiziert. Auch unter diesen Bedingungen findet also eine Umlagerung von Erythro- in Rhodobromid statt. Flüssiges Ammoniak verwandelt also allgemein Erythrosalze in Rhodosalze, während mit wäßrigem (wie gefunden wurde, nicht nur mit verdünntem, sondern auch mit konzentriertem) Ammoniak die Umlagerung in der entgegengesetzten Richtung geschieht.

Wegen dieser Umlagerung kann aus seiner Reaktion mit flüssigem Ammoniak nichts über die Konstitution des Erythrobromids geschlossen werden.

Es wurde auch versucht, aus dem Erythrochlorid oder -bromid eine Acidoverbindung zu erhalten. Hierbei darf aber keine Erwärmung verwendet werden, da dann das einkernige Purpureosalz gebildet wird, und bei gewöhnlicher Temperatur werden die Erythrosalze auch bei mehrtägiger Einwirkung von wäßrigem oder alkoholischem Chlor- oder Bromwasserstoff nicht verändert. Auch mit Essigsäure + Essigsäureanhydrid findet keine Reaktion statt.

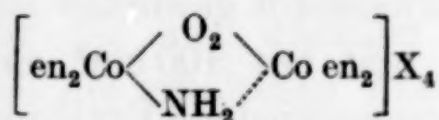
Es scheint also nicht möglich, auf chemischem Wege die für die Erythrosalze vorgeschlagene Formel zu stützen. Eine solche Stütze wurde aber durch Aufnahme der Debyediagramme der Verbindungen gewonnen. Es wurde gefunden, daß die Erythro- und Rhodosalze vollständig identische Debyediagramme geben, d. h. sie haben dasselbe Kristallgitter und enthalten Kationen, die sich gegenüber



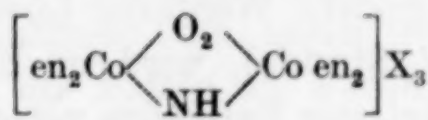
Röntgenstrahlen identisch verhalten. Dies ist eben nach den vorgeschlagenen Formeln zu erwarten. Die Kationen der Erythrosalze leiten sich von denen der Rhodosalze dadurch ab, daß eine Hydroxylgruppe (Elektronenzahl = 9) mit einer Aminogruppe ( $E=9$ ) und ein Ammoniakmolekül ( $E=10$ ) mit einem Wassermolekül ( $E=10$ ) ersetzt ist. Da die umgetauschten Gruppen dieselbe Elektronenzahl, und deshalb dasselbe Streuvermögen gegenüber Röntgenstrahlen besitzen, ist zu erwarten, daß die Röntgendiagramme vollständig identisch seien. Die basischen Erythrosalze leiten sich von den basischen Rhodosalzen dadurch ab, daß ein Sauerstoffatom ( $E=8$ ) mit einer Aminogruppe ( $E=9$ ) und ein Ammoniakmolekül ( $E=10$ ) mit einer Hydroxylgruppe ( $E=9$ ) ersetzt sind. Auch in diesem Fall sind identische Diagramme zu erwarten, wenn die beiden isomeren Verbindungen dasselbe Gitter haben.

Die luftgetrockneten, normalen Salze enthalten 1 Mol Kristallwasser (oder Feuchtigkeit?), das über  $H_2SO_4$  oder bei  $100^\circ$  abgegeben wird. Aus den wasserfreien, normalen Salzen und flüssigem Ammoniak bilden sich die basischen Salze, und diese können deshalb nicht 1 Mol Wasser als wesentlichen Bestandteil enthalten, obwohl die aus wäßriger Lösung ausgeschiedenen, basischen Salze 1 Mol Wasser enthalten, das anscheinend nicht über  $H_2SO_4$  abgegeben wird (Trocknen bei höherer Temperatur vertragen sie nicht). Die Debyediagramme des wasserfreien und des wasserhaltigen, basischen Rhodobromids unterscheiden sich nicht nachweisbar.

In der anorganischen Chemie<sup>1)</sup> ist der Begriff der Valenzisomerie außer auf die Erythro- und Rhodosalze nur auf zwei isomere Kobaltsalze von der empirischen Zusammensetzung  $Co_2 en_4 NH_2 O_2 X_4$  angewendet worden. WERNER formulierte sie folgendermaßen:



Tetraäthylendiamin- $\mu$ -aminoperoxo-  
kobaltkobaltesalz  
Grün; neutral reagierend

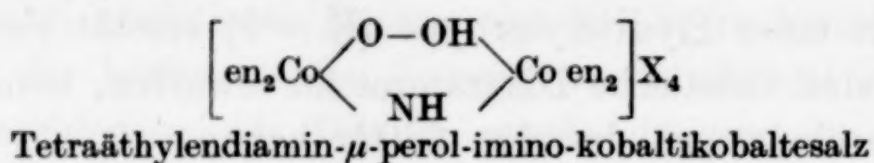


Tetraäthylendiamin- $\mu$ -ammoniumperoxo-  
kobaltkobaltesalz  
Rot; sauer reagierend

Es ist klar, daß diese zwei Formeln, sobald der Begriff der Valenzisomerie aufgegeben wird, identisch werden. Für das grüne,

<sup>1)</sup> Die Erklärung gewisser organischer Isomeren als Valenzisomerie (HANTZSCH) ist wohl jetzt allgemein zugunsten der Erklärung als Strukturisomerie verlassen worden.

neutral reagierende Salz gibt es keinen Anlaß, die WERNER'sche Formulierung aufzugeben. Für die isomere, stark sauer reagierende Verbindung läßt sich eine sehr plausible Konstitutionsformel aufstellen, wenn man sich auf die Tatsache stützt, daß von mehreren Peroxoverbindungen stark sauer reagierende, sogenannte „saure Salze“ existieren. Eine Konstitutionsformel ist nie für diese aufgestellt worden, es ist aber kaum zweifelhaft, daß sie mit den Peroxoverbindungen wie die Ol-Salze mit den Oxoverbindungen zusammenhören und also eine  $\text{—O—OH—}$ -Brücke enthalten. Wir können sie Perolsalze nennen. Die Konstitutionsformel der obengenannten roten Verbindung wird dann:



#### Experimentelles

Die Erythro- und Rhodosalze wurden nach S. M. JÖRGENSEN dargestellt, zu dessen ausführlichen Angaben nur folgendes hinzuzufügen ist: es ist bei der Darstellung der Rhodosalze für gute Kühlung (z. B. durch Einwerfen von Eisstückchen) der zu oxydierenden Chromosalzlösung zu sorgen, da sonst ein beträchtlicher Teil des Rhodosalzes in das leicht lösliche Erythrosalz umgelagert wird, dessen Isolierung aus der stark ammoniumsalzhaltigen Lösung nicht möglich bzw. nicht lohnend ist.

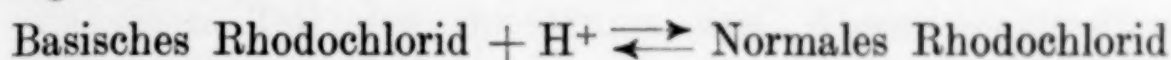
Das normale und basische Erythrochlorid und das basische Rhodochlorid sind bisher nicht beschrieben worden; sie lassen sich aber genau wie die Bromide darstellen:

**Erythrochlorid:** 7 g Rhodochlorid wird in 50 cm<sup>3</sup> 2 n-Ammoniakwasser gelöst. Wenn die Lösung rein karmesinrot geworden ist (nach etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde), wird in Eis gekühlt und mit 100 cm<sup>3</sup> eiskalter, konzentrierter Salzsäure versetzt. Das ausgeschiedene Erythrochlorid wird abgesaugt, mit wenig verdünnter Salzsäure und dann mit Alkohol und Äther gewaschen und über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Ausbeute 95%.

**Basisches Erythrochlorid:** 2 g Erythrochlorid wird in 20 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst; dann wird 2 cm<sup>3</sup> konzentriertes Ammoniakwasser und nach und nach 40 cm<sup>3</sup> Alkohol zugesetzt. Das basische Chlorid wird als schöne, violettrote, blätterige Kristalle gefällt. Es wird abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Ausbeute 90%.



Basisches Rhodochlorid: Das normale Rhodochlorid wird mit wenig konzentriertem Ammoniakwasser zusammengerührt; der indigoblaue Niederschlag wird abgesaugt, mit wenig konzentriertem Ammoniakwasser und dann mit Alkohol und Äther gewaschen und über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Es ist im Gegensatz zu dem Bromid leichtlöslich in Wasser. Die indigoblaue Lösung reagiert alkalisch und wird im Laufe von etwa 10 Minuten, wegen Umlagerung in basisches Erythrochlorid, rot. Die alkalische Reaktion verschwindet jedoch nicht, und die Umwandlung kann deshalb nicht vollständig sein. Dies wäre auch nicht zu erwarten, denn es besteht in der Lösung folgendes Gleichgewicht:



und nur das basische, nicht aber das normale Salz wird in die Erythroverbindung umgelagert.

Für die Analysen wurden die normalen Rhodosalze 24 Stunden bei  $100^\circ$ , die übrigen Verbindungen über Schwefelsäure getrocknet (die Erythrosalze 8 Tage, die basischen Rhodosalze nur 2 Tage, da sie nicht längere Zeit haltbar sind). Es wurden folgende Analysenwerte gefunden:

		% Cr		% Br (Cl)	
		gef.	ber.	gef.	ber.
Rhodobromid . . . . .	$[\text{Cr}_2 \text{ am}_{10} \text{OH}] \text{Br}_5$	14,88	15,05	57,45	57,83
Basisches Rhodobromid . .	$[\text{Cr}_2 \text{ am}_{10} \text{O}] \text{Br}_4, \text{H}_2\text{O}$	16,63	16,56	50,51	50,90
Rhodochlorid . . . . .	$[\text{Cr}_2 \text{ am}_{10} \text{OH}] \text{Cl}_5$	21,95	22,20	37,55	37,83
Basisches Rhodochlorid . .	$[\text{Cr}_2 \text{ am}_{10} \text{O}] \text{Cl}_4, \text{H}_2\text{O}$	22,81	23,10	31,20	31,51
Erythrochlorid . . . . .	$[\text{Cr}_2 \text{ am}_{10} \text{OH}] \text{Br}_5$	15,09	15,05	57,93	57,83
Basisches Erythrochlorid . .	$[\text{Cr}_2 \text{ am}_{10} \text{O}] \text{Br}_4, \text{H}_2\text{O}$	16,74	16,56	51,24	50,90
Erythrobromid . . . . .	$[\text{Cr}_2 \text{ am}_{10} \text{OH}] \text{Cl}_5$	22,04	22,20	37,70	37,83
Basisches Erythrobromid . .	$[\text{Cr}_2 \text{ am}_{10} \text{O}] \text{Cl}_4, \text{H}_2\text{O}$	22,95	23,10	31,47	31,51

Für die aus wäßriger Lösung dargestellten basischen Salze stimmen die erhaltenen Analysenwerte am besten zu Verbindungen mit 1 Mol Kristallwasser, in Übereinstimmung mit den Angaben von S. M. JÖRGENSEN. Die aus dem wasserfreien, normalen Salze und flüssigem Ammoniak erhaltenen, basischen Salze können nach ihrer Darstellung kein Wasser enthalten; die für diese Präparate erhaltenen Analysenwerte stimmen auch gut zu der Formel  $[\text{Cr}_2 \text{ am}_{10} \text{O}] \text{X}_4$ :

	% Cr		% Br	
	gef.	ber.	gef.	ber.
Basisches Rhodobromid I . . .	16,91	17,05	52,60	52,41
Basisches Rhodobromid II . . .	16,93	17,05	52,25	52,41

I war direkt aus Rhodobromid erhalten; II war aus einer Lösung von Erythrobromid in flüssigem Ammoniak auskristallisiert.

Die Röntgendiagramme wurden mit Cu-Strahlung aufgenommen (50 kV, 10 mAmp, Belichtungszeit 2½ Stunden, Kameradurchmesser

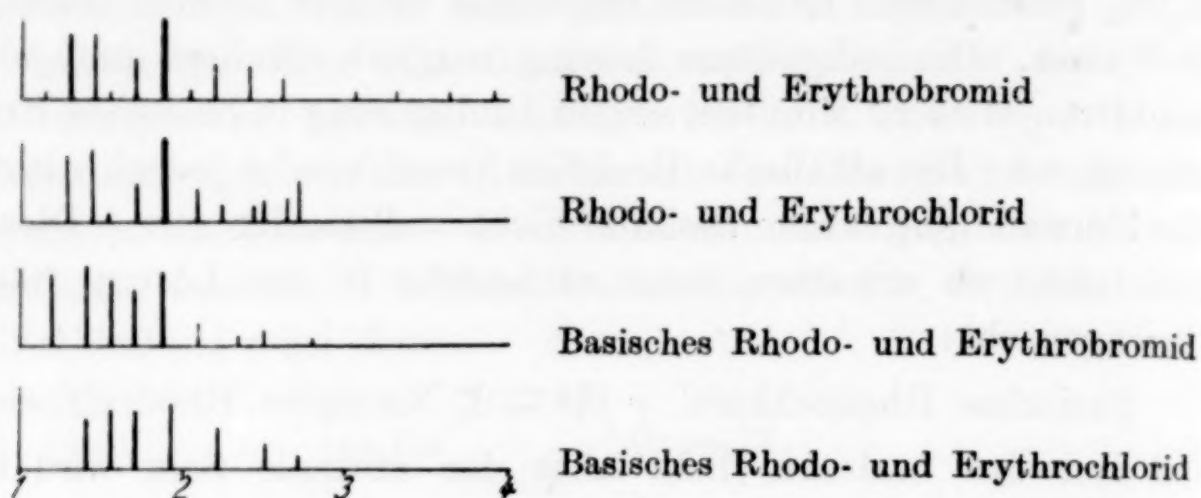
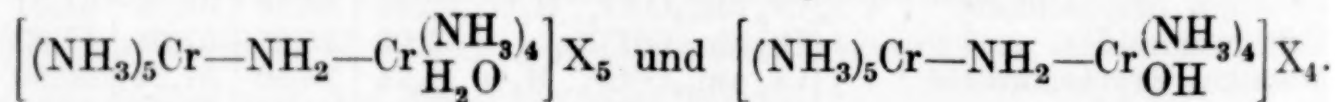
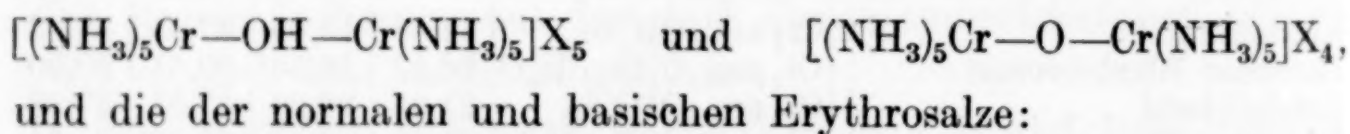


Abb. 1

6,5 cm). Sie sind oben in gewöhnlicher Weise aufgetragen worden. (Abszisse: Abstand der Interferenzen von dem Durchstoßpunkt der Strahlen; Ordinate: geschätzte Intensität.)

#### Zusammenfassung

Die Konstitutionsformeln der normalen und basischen Rhodosalze sind:



Gegen die von WERNER aufgestellten „valenzisomeren“ Formeln sprechen mehrere chemische Tatsachen und der Umstand, daß die Erythro- und Rhodosalze identische Debyediagramme geben. Der bis jetzt noch gebrauchte Begriff der Valenzisomerie sollte übrigens allgemein verworfen werden, da eine derartige Isomerie nach unserem jetzigen Wissen nicht möglich ist.

**Oslo-Blindern**, Chemisches Institut der Universität, Physikalisch-chemische Abteilung.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. März 1937.



## Über das Absorptionsspektrum des Terbiums

VON WILHELM PRANDTL

In ihrer Zusammenstellung der Absorptionsspektren der seltenen Erden schreiben W. PRANDTL und K. SCHEINER<sup>1)</sup> dem Terbium im sichtbaren Teil des Spektrums drei Absorptionsstreifen zu, zwei sehr schwache bei 5728 und 5225 Å und einen stärkeren bei 4875 Å. Sie wurden beobachtet an einem Terbiumpräparat, das folgendermaßen gewonnen worden war: Bei der Darstellung von Gadoliniumoxyd durch fraktionierte Kristallisation teils von Nitrat, teils von Bromat wurden die leichter löslichen Endfraktionen, deren Oxyd stark braun gefärbt war, gesammelt; ebenso wurden bei der Darstellung von Dysprosiumoxyd durch Kristallisation des Bromates die schwerer löslichen Kopffractionen, deren Oxyd ebenfalls stark braun gefärbt war, gesammelt. Diese beiden Gruppen von Terbiumfraktionen wurden sinngemäß zu einer Reihe von Terbiumbromatfraktionen vereinigt und weiter kristallisiert. Dabei wanderte das noch vorhandene Gadolinium in die schwerer löslichen Kopffractionen, das Dysprosium in die Endlaugen und beide wurden in kleinen Anteilen entfernt, wenn die helle Farbe des in den Kopf- und Endfraktionen vorhandenen Oxydes anzeigte, daß sie keine nennenswerten Mengen von Terbium mehr enthielten. Die ausgeschiedenen Kopffractionen zeigten im sichtbaren Gebiete keine oder nur sehr schwache Absorption, die Endfraktionen das Absorptionsspektrum des Dysprosiums. Die mittleren Fraktionen der Terbiumbromatreihe, deren Oxyd dunkelbraun gefärbt war, zeigten im sichtbaren Gebiet drei Absorptionsstreifen — je einen im Gelb, im Grün und im Violett. Jene, welche diese Zeichen am stärksten aufwies, hielt ich für die terbiumreichste; sie diente zur Aufnahme des Absorptionsspektrums, nachdem die Absorptionsspektren der beiden noch vorhandenen Nachbarelemente Gadolinium und Dysprosium aufgenommen und bekannt waren.

<sup>1)</sup> W. PRANDTL u. K. SCHEINER, Z. anorg. u. allg. Chem. **220** (1934), 107.

Im Laufe des letzten halben Jahres beschäftigte ich mich mit der endgültigen Reinigung der mittleren Terbiumfraktionen. Nachdem verschiedene Versuche, das Terbium in Form seines höheren Oxydes von seinen Nachbarn zu befreien, bisher keine nennenswerten Erfolge zeitigten, wandte ich mich wieder der Kristallisation des Bromates zu und führte neuerdings etwa 300 Reihen von Kristallisationen zu durchschnittlich je 12 Fraktionen aus. Dabei beobachtete ich nicht nur, daß aus den Endfraktionen die Absorptionsbanden des Dysprosiums verschwanden, sondern auch, daß in ihnen die Absorptionsstreifen im Gelb und im Grün allmählich immer schwächer wurden und schließlich ganz verschwanden, so daß ich am Ende Fraktionen aussondern konnte, die im sichtbaren Gebiete nur einen starken Absorptionsstreifen im Violett aufwiesen. Die Kopffraktionen zeigten dagegen nach Ausscheidung der Hauptmenge des noch vorhandenen Gadoliniums die drei Absorptionsstreifen im Violett, im Grün und im Gelb, und zwar die beiden letzteren immer stärker. Es war damit erwiesen, daß in meinen Terbiumfraktionen außer dem Terbium und seinen Nachbarn noch eine andere absorbierende Erde vorhanden war. Da alle auf das Dysprosium folgenden Erdelemente bereits entfernt waren, konnte es sich nur um eines aus der Gruppe der Cererden handeln, wofür auch die Lage der Absorptionslinien im Gelb und im Grün sprach. Obwohl die Terbinerden ursprünglich durch Natriumsulfatfällung von den Cererden abgetrennt worden waren, habe ich meine Terbiumbromatfraktionen nunmehr wieder einer fraktionierten Natriumsulfatfällung unterworfen und ich konnte in der Tat die absorbierende Erde verhältnismäßig rasch in den Niederschlägen anreichern. Das aus diesen erhaltene Erdoxyd zeigte rotbraune Farbe, seine Lösung in Salpetersäure war in ganz konzentrierter Lösung und in dicker Schicht schwach blaßviolett gefärbt und zeigte die beschriebenen Absorptionsstreifen sehr deutlich, der Streifen im Gelb war stark verbreitert und erwies sich als aus mehreren Streifen zusammengesetzt.

Ich verglich dieses Spektrum im ZEISS'schen Autokollimationsspektroskop mit dem einer entsprechend verdünnten Neodymnitratlösung und sah, daß die Absorptionsgebiete im Gelb und im Grün ziemlich nahe mit den stärksten Neodymbanden zusammenfallen, daß aber das Maximum der Absorption im Gelb in der Terbiumfraktion gegen Rot verschoben ist und daß statt der beiden Neodymlinien im Grün nur ein verwaschener Streifen vorhanden ist. Die



gleiche Erscheinung habe ich schon vor vielen Jahren<sup>1)</sup> gesehen, als ich auf der Suche nach dem Element Nr. 61 die Magnesiumdoppelnitrate von Neodym und Samarium fraktionierte. Damals beobachtete ich, daß die Verschiebungen in der Intensität der Absorption im Gelb um so stärker wurden, je samariumreicher und neodym-ärmer die Fraktionen wurden. Während B. HOPKINS<sup>2)</sup> diese Erscheinung dem Vorhandensein des Elementes Nr. 61 zuschrieb, habe ich festgestellt, daß man durch Zusatz kleiner Mengen reiner Neodymnitratlösung zu einer konzentrierten Samariumnitratlösung ein in gleicher Weise verändertes Neodymspektrum erhält.

Diesmal habe ich kleine Mengen Neodymnitrat zu einer konzentrierten Gadoliniumnitratlösung hinzugesetzt und so das gleiche Absorptionsspektrum erhalten, wie es meine Gadolinium-Terbiumfraktionen und früher die neodymhaltigen Samariumfraktionen aufwiesen. Es ist also mit aller Sicherheit erwiesen, daß die von PRANDTL und SCHEINER dem Terbium zugeschriebenen Absorptionslinien bei 5728 und 5225 Å von kleinen Mengen Neodym herrührten, also aus dem Absorptionsspektrum des Terbiums zu streichen sind.

Die sehr kleinen Neodymmengen, die zu dieser Täuschung Anlaß gaben, stammten zweifellos aus den großen Mengen Gadolinium- und Dysprosiumbromat, deren Endlaugen bzw. Kopffractionen auf Terbium verarbeitet wurden und in denen sie sich ihrer noch viel geringeren Konzentration wegen nicht bemerkbar gemacht hatten. Schon im Jahre 1914, also zu einer Zeit, als das Element Nr. 61 noch nicht vermißt und gesucht wurde, hat C. JAMES<sup>3)</sup> gezeigt, daß die Löslichkeit der Bromate beim Europium ein Minimum zeigt und sowohl in der Richtung Samarium-Neodym als auch in der Richtung Gadolinium-Terbium ansteigt. So ist es erklärlich, daß bei der Bromatfraktionierung das Neodym dem Terbium so hartnäckig anhaftet. Ein ähnliches Verhalten ist von dem Element Nr. 61 zu erwarten. Obwohl im Absorptionsspektrum der neodymhaltigen Terbiumfraktionen kein Anzeichen für dessen Vorhandensein zu erkennen war, wurde doch auch noch das Röntgenspektrum einer dieser Fraktionen untersucht. Da es mir zur Zeit nicht möglich war,

<sup>1)</sup> W. PRANDTL, Z. angew. Chemie 39 (1926), 897.

<sup>2)</sup> B. HOPKINS, Completing the periodic table, Columbia University Press, New York 1927.

<sup>3)</sup> C. JAMES, Journ. Am. chem. Soc. 36 (1914), 2060.

es selbst aufzunehmen, hat sich auf meine Bitte Herr Professor M. SIEGBAHN in freundlicher Weise bereit erklärt, die Aufnahme machen zu lassen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke. Sie ergab, daß neben Terbium und Gadolinium Neodym und Samarium vorhanden waren, während von 61 keine Spur zu erkennen war.

**München**, *Anorganische Abteilung des Chemischen Laboratoriums der bayerischen Akademie der Wissenschaften, im März 1937.*

Bei der Redaktion eingegangen am 26. März 1937.



## Aktivierung von Eisen II-salz durch Perjodat

Von R. LANG und E. FAUDE

Mit 6 Abbildungen im Text

### I. Einleitung

Die Aktivierung von Fe II-salz durch Oxydationsmittel beschäftigt seit langem Chemiker verschiedener Richtung, ohne daß es gelungen wäre einer einheitlichen Auffassung über den Verlauf dieser Vorgänge zum Durchbruch zu verhelfen<sup>1)</sup>. Es erscheint wünschenswert, durch neue Versuche eine geeignete Unterlage zu gewinnen, die zur Aufklärung des Mechanismus der Fe II-salzaktivierung weiter beizutragen imstande ist. Im folgenden berichten wir über solche Versuche, bei denen als Aktor Perjodat und als Akzeptoren Formaldehyd, Methylalkohol, Natriumformiat und schließlich phosphorige Säure dienten.

### Qualitativer Befund

Perjodsäure, eines der stärksten Oxydationsmittel, verhält sich gegen gewisse Reduktionsmittel sehr reaktionsträge. Sie oxydiert z. B. innerhalb kürzerer Zeit in verdünnter Lösung weder Diphenylamin noch Ferroin<sup>2)</sup>. Fügt man aber etwas Fe II-sulfatlösung zu dem schwefelsauren Reaktionsgemisch aus Perjodat und einem der genannten Indikatoren, dann wird Diphenylamin sofort zu Diphenylaminblau und Ferroin zu Ferriin oxydiert. Die Endprodukte der Reaktion zwischen Perjodsäure und Fe II-salz, nämlich Jodsäure und Fe III-salz, sind nicht imstande, Ferroin zu oxydieren. Es muß also intermediär ein Stoff auftreten, der diese Oxydation bewirkt. Als Ursache der Induktion kommen die unter der Jodsäure

<sup>1)</sup> Eine Übersicht über den Stand der Frage und über das einschlägige Schrifttum bis zu Anfang 1934 findet sich in ABEEG's Handb. d. anorg. Chem. 4, 3. Abt., 2. Teil B (1935), 675. Von Arbeiten aus jüngster Zeit sind zu erwähnen: A. SIMON und Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. 230 (1936), 129, 148, 160; 231 (1937), 217; A. KRAUSE und Mitarbeiter, Z. anorg. u. allg. Chem. 227 (1936), 417; Ber. 70 (1937), 439, 443; K. NERZ u. C. WAGNER, Ber. 70 (1937), 446.

<sup>2)</sup> Abgekürzte Bezeichnung für den o-Phenantrolin-Fe II-Komplex nach K. GLEU, Z. analyt. Chem. 95 (1933), 305.

liegenden Jodstufen nicht in Frage. Erstens ist das Energieniveau derselben nicht hoch genug, um Ferroin oxydieren zu können und zweitens müßte freies Jod auftreten, was nicht der Fall ist. Als primär faßbares Reduktionsprodukt entsteht aus Perjodsäure in einer momentan ablaufenden Reaktion Jodsäure, die erst durch einen Überschuß von Fe II-salz langsam weiterreduziert wird. Eine Oxydationsstufe, die zwischen Perjodsäure und Jodsäure liegt, ist nicht bekannt, und es ist auch wenig wahrscheinlich, daß eine solche intermediär bei der Reduktion von Perjodsäure entstehen und die Induktionserscheinungen hervorrufen könnte. Denn bei Ersatz von Fe II-sulfat durch  $K_4FeCy_6$  oder Mo V-salz treten die erwähnten Induktionserscheinungen nicht auf. Als spezifischer Bestandteil der Reaktion ist darum nicht Perjodsäure, sondern Fe II-salz anzusehen, das bei der Oxydation den aktiven Zwischenstoff liefert. In welchem Umfange dieser imstande ist, die Oxydation der eingangs erwähnten Akzeptoren zu vermitteln, zeigt die quantitative Untersuchung.

## 2. Quantitative Untersuchung

Unsere Untersuchung beruht auf der Bestimmung des maximalen Aktivierungsverhältnisses (Induktionsfaktors), und zwar 1. bei Veränderung der Alkalität bzw. Azidität und 2. bei Veränderung der Fe III-salzkonzentration. Um unter den jeweils herrschenden Bedingungen sicher den maximalen Induktionsfaktor zu erhalten, wurden die Akzeptoren stets in großem Überschuß angewendet.

Durch Blindproben, die analog den einzelnen Versuchsreihen aber ohne Fe II-salz angesetzt wurden, stellte man fest, daß keiner der Akzeptoren weder in alkalischer noch in neutraler, noch in saurer Lösung, noch in Gegenwart großer Mengen von Fe III-salz auch nur die geringste reduzierende Wirkung auf Perjodat hatte. Der Oxydationswert desselben gegen Thiosulfat (über KJ) wurde in allen Blindversuchen selbst bei einer Reaktionsdauer von 15 Minuten unverändert gefunden. Dadurch war gleichzeitig bewiesen, daß auch Fe III-salz durch diese Akzeptoren nicht freiwillig reduziert wird, was qualitativ durch Ausbleiben der Reaktion auf Ferroeisen mit  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl bestätigt werden konnte.

### Formaldehyd als Akzeptor

Die verwendete Formaldehydlösung war ein Kahlbaum'sches Präparat D.A.B. 6.

Man gebrauchte ferner 0,01 mol Kaliumperjodatlösung, deren Oxydationswert in schwefelsaurer Lösung jodometrisch gegen 0,1 n- $Na_2S_2O_3$ - und ferrometrisch gegen 0,1 n- bzw. 0,01 n-Fe II-sulfatlösung bestimmt wurde. Bei



letzterem Verfahren wandte man die potentiometrische Indikation in Gegenwart von Mangansulfat an.

Die verwendeten Eisenpräparate waren völlig manganfrei. Man bereitete 0,1 n- und 0,01 n-Fe II-sulfatlösung und eine etwa  $\frac{1}{3}$  mol Fe III-nitratlösung aus Eisenpulver „reduziert für analytische Zwecke“ von Kahlbaum.

Folgende gut reproduzierbare Versuchsreihen wurden angesetzt:

1. Zu dem auf 100 cm<sup>3</sup> verdünnten Gemisch von 25 cm<sup>3</sup> 0,01 mol KJO<sub>4</sub>, 5 cm<sup>3</sup> HCOH und Alkali bzw. Schwefelsäure, das Zimmer-temperatur besaß, tropfte man langsam (1 Tropfen per Sekunde) unter Umschwenken rund 0,5 cm<sup>3</sup> 0,1 n-Fe II-sulfatlösung. Das Lösungsgemisch wurde sodann mit verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bzw. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutralisiert<sup>1)</sup>, einige Gramm Ammoniumbifluorid und 2 g KJ zugefügt, auf etwa 300 cm<sup>3</sup> verdünnt und das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> titriert (zugehörig Tabelle 1, Abb. 1).

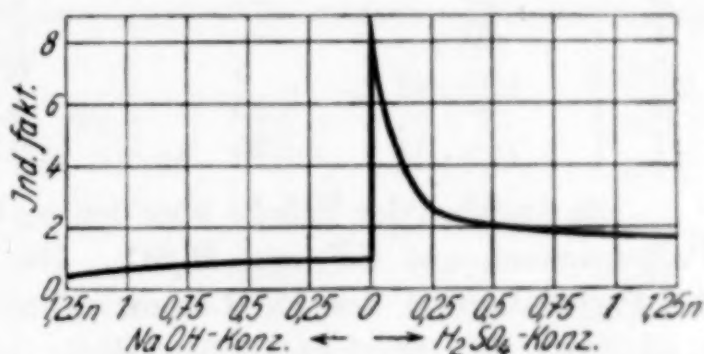


Abb. 1. Akzeptor: HCOH

Tabelle 1

Bei jedem Versuch wurden angewendet: 25 cm<sup>3</sup> 0,01 mol KJO<sub>4</sub>, 5 cm<sup>3</sup> 35% ig. Formaldehyd und 0,5208 cm<sup>3</sup> 0,1 n-FeSO<sub>4</sub>. Reaktionsvolumen: 100 cm<sup>3</sup>

Vers.- Nr.	Zugesetzt				Normalität der Lösung an		Ver- braucht 0,1 n- Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in cm <sup>3</sup>	Induk- tions- faktor
	2,5 n- NaOH	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2,5 n- H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Lauge	Säure		
	in cm <sup>3</sup>	in g	in cm <sup>3</sup>					
1	50	—	—	—	1,25	—	19,20	0,53
2	25	—	—	—	0,625	—	19,05	0,83
3	5	—	—	—	0,125	—	19,03	0,87
4	—	5	—	—	~ 0,01	—	18,96	1,00
5	—	—	—	—	—	—	15,04	8,52
6	—	—	5	—	—	0,125	17,29	4,19
7	—	—	10	—	—	0,25	18,14	2,57
8	—	—	25	—	—	0,625	18,44	1,99
9	—	—	50	—	—	1,25	18,64	1,61
10	—	—	—	10	—	3,68	18,86	1,19
11	—	—	—	25	—	9,20	19,21	0,51

2. Wie Versuchsreihe 1, jedoch mit Zugabe von Kaliumfluorid vor dem Verdünnen auf 100 cm<sup>3</sup> (zugehörig Tabelle 2, Abb. 2).

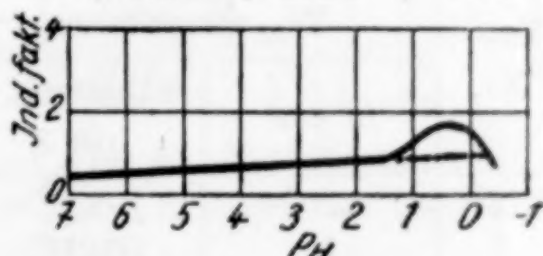


Abb. 2. Akzeptor: HCOH in Gegenwart von KF

<sup>1)</sup> Die Neutralisation ist notwendig, um die Bildung von Formaldehyd-thio-schwefelsäure, die mit Jod nur langsam reagiert, zu verhindern. Die Azidität von Bifluorid ist zur Bildung dieser Verbindung noch nicht hinreichend.

Tabelle 2

Bei jedem Versuch wurden angewendet: 25 cm<sup>3</sup> 0,01 mol KJO<sub>4</sub>, 5 cm<sup>3</sup> 35%ig. Formaldehyd, 6 g KF und 0,56 cm<sup>3</sup> 0,1 n-FeSO<sub>4</sub>. Reaktionsvolumen: 100 cm<sup>3</sup>

Vers.- Nr.	Zugesetzt		pH	Verbraucht 0,1 n-Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in cm <sup>3</sup>	Induktions- faktor
	2,5 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
	in cm <sup>3</sup>				
1	—	—	7,00	19,20	0,43
2	10	—	3,00	19,10	0,61
3	25	—	1,83	19,00	0,79
4	40	—	1,24	18,80	1,00
5	—	5	0,71	18,60	1,32
6	—	10	0,33	18,49	1,70
7	—	25	— 0,31	19,05	0,70

Die Angaben der Tabelle über den pH-Wert der Lösung beziehen sich auf das Puffergemisch aus KF und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Die pH-Messung erfolgte bei Weglassung des Perjodats und des Fe II-salzes mittels des Mikroionometers nach LAUTENSCHLÄGER. Der starken Pufferwirkung wegen würde der pH-Wert durch die schwach saure Fe II-salzlösung erst in der zweiten Dezimale beeinflußt werden.

3. Wie Versuchsreihe 1, jedoch mit Zugabe von Fe III-nitratlösung vor dem Verdünnen auf 100 cm<sup>3</sup> (zugehörig Tabelle 3, Abb. 3).

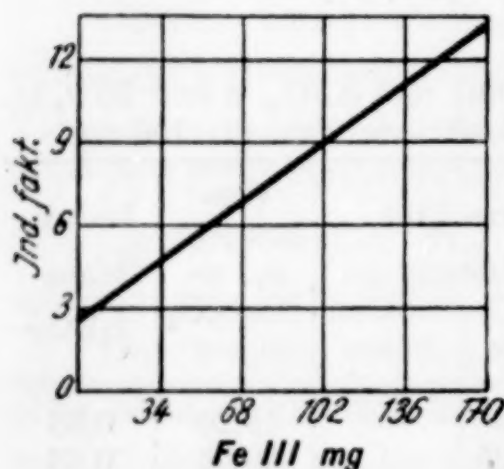


Abb. 3. Akzeptor: HCOH in Gegenwart von Fe III

In dieser Reihe wurden bei Versuch Nr. 5–7 in einem ersten Ansatz weniger als 15 cm<sup>3</sup> 0,1 n-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verbraucht, ein Beweis dafür, daß das Perjodat vollständig zu Jodsäure reduziert und Fe II-salz schon im Überschuß war. Die Bestimmung des Induktionsfaktors ist dann auf jodometrischem Wege nicht ausführbar. Man ging daher in einem zweiten Ansätze so vor, daß man den Fe II-salzüberschuß durch Titrieren mit 0,01 n-Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Lösung unter Anwendung von Ferroin als Indikator bestimmte. Die Zulässigkeit dieses Verfahrens erwies sich in Blindversuchen, bei denen man Fe II-sulfatlösung in

Tabelle 3

Bei jedem Versuch wurden angewendet: 25 cm<sup>3</sup> 0,01 mol KJO<sub>4</sub>, 5 cm<sup>3</sup> 35%ig. Formaldehyd, 10 cm<sup>3</sup> 2,5 n-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 0,59 cm<sup>3</sup> 0,1 n-FeSO<sub>4</sub>. Reaktionsvolumen: 100 cm<sup>3</sup>

Vers.- Nr.	Zugesetzt Fe <sub>III</sub> -nitratlösung		Verbraucht		Induktions- faktor
	in cm <sup>3</sup>	enthaltend Fe in g	0,1 n- Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01 n- Ce(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	
			in cm <sup>3</sup>		
1	—	—	17,88	—	2,59
2	1	0,017	17,13	—	3,86
3	2	0,034	16,65	—	4,67
4	3	0,051	15,98	—	5,81
5	5	0,085	—	0,30	7,93
6	7,5	0,1275	—	1,68	10,85
7	10	0,17	—	2,40	13,30



Gegenwart von Formaldehyd und Jodsäure mit  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  titrierte. Das Verfahren ist genau. Es beweist gleichzeitig, daß Fe II-salz durch Ce IV-salz nicht aktiviert wird, da sich die Oxydation ohne Zwischenwirkung durch unmittelbare Ladungsübernahme vollzieht.

4. Wie Versuchsreihe 1 oder 3, jedoch mit Zutropfen von rund  $0,5\text{ cm}^3$   $0,01\text{ n-FeSO}_4$ -Lösung (zugehörig Tabelle 4).

Tabelle 4  
Reaktionsvolumen:  $100\text{ cm}^3$

Vers.- Nr.	Angewendet					Ver- braucht $0,1\text{ n-}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in $\text{cm}^3$	Induk- tions- faktor
	$0,01\text{ mol}$ $\text{KJO}_4$ in $\text{cm}^3$	$25\text{‰ig.}$ $\text{HCOH}$ in $\text{cm}^3$	$2,5\text{ n-}$ $\text{H}_2\text{SO}_4$ in $\text{cm}^3$	$\text{Fe}_{\text{III}}$ als Nitrat in g	$0,01\text{ n-}$ $\text{FeSO}_4$ in $\text{cm}^3$		
1	25	5	—	—	0,5138	19,76	3,67
2	25	5	—	0,17	0,5138	18,68	24,69
3	25	5	10	0,17	0,5138	18,92	20,05

Die Berechnung des Induktionsfaktors ergibt sich nach der Beziehung

$$I_f = \frac{\text{Oxydierter Aldehyd}}{\text{Oxydiertes Fe II-salz}} = \frac{\text{Verbrauchtes KJO}_4 - \text{FeSO}_4}{\text{FeSO}_4} .$$

$25\text{ cm}^3$   $0,01\text{ mol KJO}_4$  entsprechen nun  $20\text{ cm}^3$   $0,1\text{ n-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , und es ist daher bei Einsetzen dieses Wertes

$$I_f = \frac{20 - \text{cm}^3\text{ }0,1\text{ n-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 - \text{cm}^3\text{ }0,1\text{ n-FeSO}_4}{\text{cm}^3\text{ }0,1\text{ n-FeSO}_4} .$$

Bemerkt sei, daß die Differenz  $20\text{ cm}^3$   $0,1\text{ n-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  das verbrauchte Perjodat unmittelbar in ferrometrischer Äquivalenz ergibt.

Bei den cerimetrisch ausgeführten Versuchen ist stets das gesamte Perjodat verbraucht, das sind  $20 - \text{cm}^3$   $0,1\text{ n}$ , entsprechend  $5\text{ cm}^3$  in ferrometrischer Äquivalenz. Die oxydierte Ferromenge ist gleich der angewandten Menge  $0,1\text{ n-FeSO}_4$ -Lösung vermindert, um die zur Rücktitration benötigte Menge  $0,1\text{ n-Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Lösung. Daher ist in diesem Falle

$$I_f = \frac{5 - \text{cm}^3\text{ }0,1\text{ n-FeSO}_4 + \text{cm}^3\text{ }0,1\text{ n-Ce}(\text{SO}_4)_2}{\text{cm}^3\text{ }0,1\text{ n-FeSO}_4 - \text{cm}^3\text{ }0,1\text{ n-Ce}(\text{SO}_4)_2} .$$

Die Berechnung des Induktionsfaktors ist ganz analog auch bei den anderen Akzeptoren.

Methylalkohol als Akzeptor

Verwendet wurde Methanol „Kahlbaum“ zur Analyse. Man setzte 2 Versuchsreihen an, eine unter Veränderung der Alkalität bzw. Azidität (zugehörig Tabelle 5, Abb. 4 untere Kurve), die zweite bei Zugabe von immer  $0,17\text{ g}$  Fe als Nitrat unter Veränderung der Azidität (zugehörig Tabelle 6, Abb. 4 obere Kurve).

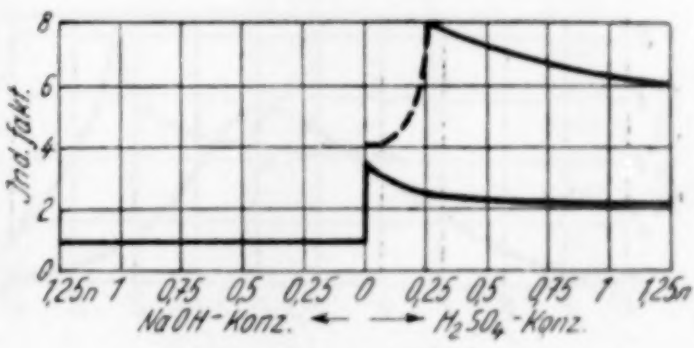


Abb. 4. Akzeptor:  
ob. K.:  $\text{CH}_3\text{OH}$  in Gegenwart von Fe III  
unt. K.:  $\text{CH}_3\text{OH}$

Tabelle 5

Bei jedem Versuche wurden angewendet: 25 cm<sup>3</sup> 0,01 mol KJO<sub>4</sub>, 5 cm<sup>3</sup> Methylalkohol und 5,138 cm<sup>3</sup> 0,01 n-FeSO<sub>4</sub>. Reaktionsvolumen: 100 cm<sup>3</sup>

Vers.-Nr.	Zugesetzt		Normalität der Lösung an		Verbraucht 0,1 n-Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in cm <sup>3</sup>	Induktionsfaktor
	2,5 n-NaOH in cm <sup>3</sup>	2,5 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in cm <sup>3</sup>	Lauge	Säure		
1	50	—	1,25	—	19,02	0,91
2	25	—	0,625	—	19,03	0,88
3	5	—	0,125	—	19,02	0,91
4	—	—	—	—	17,65	3,57
5	—	1	—	0,025	17,80	3,28
6	—	5	—	0,125	18,00	2,89
7	—	10	—	0,25	18,15	2,60
8	—	25	—	0,625	18,25	2,40
9	—	50	—	1,25	18,34	2,23

Tabelle 6

Bei jedem Versuche wurden angewendet: 25 cm<sup>3</sup> 0,01 mol KJO<sub>4</sub>, 5 cm<sup>3</sup> Methylalkohol, 0,17 g Fe<sub>III</sub> als Nitrat und 5,138 cm<sup>3</sup> 0,01 n-FeSO<sub>4</sub>. Reaktionsvolumen: 100 cm<sup>3</sup>

Vers.-Nr.	Zugesetzt 2,5 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in cm <sup>3</sup>	Normalität der Lösung an Säure	Verbraucht 0,1 n-Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in cm <sup>3</sup>	Induktionsfaktor
1	—	—	17,36	4,14
2	1	0,025	17,35	4,16
3	5	0,125	17,31	4,23
4	10	0,25	15,35	8,05
5	10	0,25	15,30	8,15
6	25	0,625	15,85	7,08
7	50	1,25	16,42	5,97

Die Ausführung unterscheidet sich im übrigen von den Versuchen mit Formaldehyd dadurch, daß man statt 0,5 cm<sup>3</sup> 0,1 n-FeSO<sub>4</sub> 5 cm<sup>3</sup> 0,01 n-FeSO<sub>4</sub> zu dem auf 100 cm<sup>3</sup> verdünnten Reaktionsgemisch aus Methanol, Perjodat, Lauge bzw. Säure (und Fe III-nitrat) tropfte. Man fügte sodann 5 g gelöste Metaphosphorsäure (bei Vorhandensein von Niederschlägen zunächst verdünnter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zum Erhalt einer klaren Lösung) und 2g KJ hinzu und titrierte mit Thiosulfat.

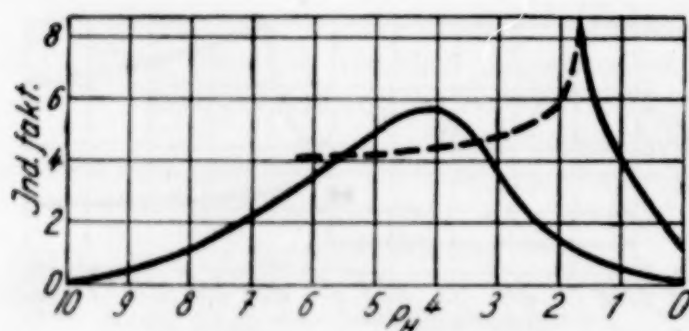


Abb. 5. Akzeptor:

obere Kurve: HCOONa in Gegenwart von Fe III

untere Kurve: HCOONa

Natriumformiat und phosphorige Säure als Akzeptoren

Zwei Versuchsreihen mit Natriumformiat, analog denen

mit Methylalkohol, jedoch unter Verwendung von 0,1 n-FeSO<sub>4</sub> angesetzt und ausgeführt, zeigen die Tabellen 7 und 8 (zugehörig Abb. 5).



Tabelle 7

Bei jedem Versuch wurden angewendet: 25 cm<sup>3</sup> 0,01 mol KJO<sub>4</sub>,  
2 g HCOONa und 0,568 cm<sup>3</sup> 0,1 n-FeSO<sub>4</sub>. Reaktionsvolumen: 100 cm<sup>3</sup>

Vers.- Nr.	Zugesetzt				pH	Verbraucht 0,1 n-Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in cm <sup>3</sup>	Induk- tions- faktor
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> in g	NaHCO <sub>3</sub> in g	2,5 n- H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in cm <sup>3</sup>	konz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in cm <sup>3</sup>			
1	5	—	—	—	10,00	19,47	0,00
2	—	5	—	—	8,00	18,82	1,08
3	—	—	—	—	6,30	17,73	3,01
4	—	—	2	—	5,78	17,51	3,56
5	—	—	5	—	5,22	16,83	4,58
6	—	—	8	—	4,56	16,40	5,34
7	—	—	9	—	4,13	16,20	5,69
8	—	—	9,5	—	3,87	16,38	5,39
9	—	—	10	—	3,51	16,50	5,16
10	—	—	10,5	—	3,22	16,99	4,30
11	—	—	11	—	2,84	17,61	3,13
12	—	—	13	—	2,10	18,47	1,69
13	—	—	15	—	1,74	18,87	0,99
14	—	—	20	—	1,50	18,98	0,79
15	—	—	25	—	1,24	19,02	0,73
16	—	—	50	—	0,66	19,18	0,44
17	—	—	—	10	0,27	19,21	0,39

Tabelle 8

Bei jedem Versuch wurden angewendet: 25 cm<sup>3</sup> 0,01 mol KJO<sub>4</sub>,  
2 g HCOONa, 0,17 g Fe<sub>III</sub> als Nitrat und 0,5208 cm<sup>3</sup> 0,1 n-FeSO<sub>4</sub>  
Reaktionsvolumen: 100 cm<sup>3</sup>

Vers.-Nr.	Zugesetzt 2,5 n-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> in cm <sup>3</sup>	pH (gemessen in eisenfreier Lös.)	Verbraucht 0,1 n-Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in cm <sup>3</sup>	Induktionsfaktor
1	0	6,30	17,37	4,05
2	8	4,56	17,27	4,24
3	10	3,51	17,17	4,43
4	13	2,10	16,57	5,58
5	15	1,74	15,04	8,52
6	15	1,74	15,06	8,48
7	15	1,74	15,04	8,52
8	20	1,50	16,35	6,00
9	25	1,24	17,17	4,43
10	50	0,66	18,14	2,57

Tabelle 9 (zugehörig Abb. 6)  
enthält die Versuchsdaten zu der  
mit phosphoriger Säure angesetzten  
Reihe.

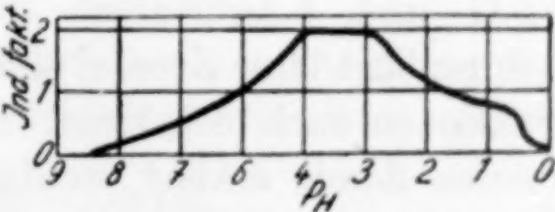


Abb. 6. Akzeptor: H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>

Die pH-Bestimmungen erfolgten in der für Tabelle 3 angegebenen Weise.

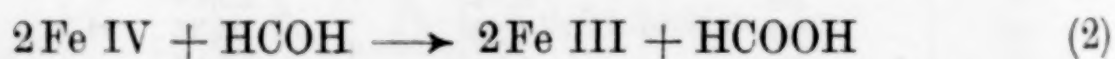
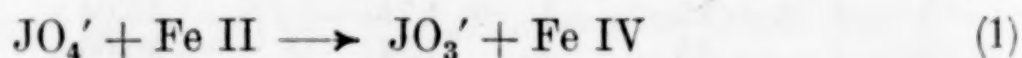
Tabelle 9

Bei jedem Versuch wurden angewendet: 25 cm<sup>3</sup> 0,01 mol KJO<sub>4</sub>,  
2 g H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> und 0,568 cm<sup>3</sup> 0,1 n-FeSO<sub>4</sub>. Reaktionsvolumen: 100 cm<sup>3</sup>

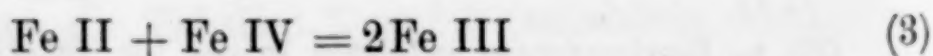
Vers.-Nr.	Zugesetzt					p <sub>H</sub>	Verbraucht 0,1 n-Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in cm <sup>3</sup>	Induk- tions- faktor
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	Na- acetat	Fe <sub>III</sub> als Nitrat	2,5 n- H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>			
	im Überschuß		in g	in g	in cm <sup>3</sup>			
1	+	—	—	—	—	7,50	19,48	0,00
2	—	+	—	—	—	5,50	18,98	0,79
3	—	—	8	—	—	4,75	18,82	1,08
4	—	—	6	—	—	4,51	18,62	1,43
5	—	—	5	—	—	4,32	18,52	1,53
6	—	—	4	—	—	3,99	18,31	1,96
7	—	—	3	—	—	2,82	18,36	1,88
8	—	—	3	0,17	—	—	18,50	1,64
9	—	—	2	—	—	1,55	18,87	0,99
10	—	—	1	—	—	1,19	18,92	0,90
11	—	—	—	—	—	0,98	19,02	0,72
12	—	—	—	0,17	—	—	18,82	1,08
13	—	—	—	—	10	0,59	19,08	0,62
14	—	—	—	—	25	0,52	19,18	0,44
15	—	—	—	—	50	0,48	19,28	0,23
16	—	—	—	—	10konz.	0,23	19,37	0,11

### 3. Diskussion

1. Am Beispiel des Formaldehyds, das eingehender als die anderen untersucht wurde, seien die Reaktionsverhältnisse ausführlicher diskutiert. Abb. 1 gibt die Abhängigkeiten des Induktionsfaktors von der Alkali- und Säurenormalität wieder. Mit abnehmender Alkalität nähert sich die Induktionskurve asymptotisch dem Werte 1 des Induktionsfaktors, dem maximalen Induktionsverhältnis schlechthin. Dieser Wert ist zwanglos durch die Reaktionsfolge



zu deuten, da insgesamt auf 2 Äquivalente Perjodat 1 Äquivalent Fe II und 1 Äquivalent Formaldehyd entfallen. In alkalischer Lösung liegt ohne Zweifel einfache Induktion vor, die keinerlei Folgereaktionen nach sich zieht. Die zuerst niedrigen Induktionsfaktoren können damit erklärt werden, daß Fe II-salz auch Selbstakzeptor ist nach



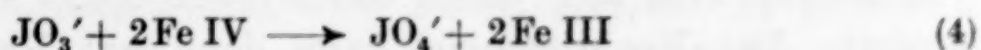


einem Vorgang, der mit abnehmender Alkalität zugunsten der Reaktion (2) zurücktritt<sup>1)</sup>.

Das ätzalkalische Gebiet verlassend, über die Carbonatalkalität mit dem Induktionsfaktor 1 führend, steigt die Induktionskurve jäh an, um das in nächster Nähe der Neutralität liegende Gebiet der stärksten Aktivierung zu erreichen. Bei dem Induktionsfaktor 8,52 (vgl. Versuch Nr. 5 in Tabelle 1) ist das Perjodat fast vollständig reduziert. Die Kurve fällt dann wieder bis zur Erreichung der Säurenormalität 0,25 n ziemlich steil ab. Von hier an erfolgt die Abnahme der Aktivierung wieder allmählicher. Erst bei der Schwefelsäurekonzentration 3,68 n hat der Induktionsfaktor wieder den Wert 1.

Der Gesamtcharakter der Induktionskurve im sauren Gebiet ist der einer katalytischen Reaktion, bei der der Induktionsfaktor das Bestreben zeigt, sich mit sinkender Azidität dem Werte  $\infty$  zu nähern. Die beobachtete Überaktivierung hat natürlich nichts mit der intermediären Bildung von Eisen einer entsprechend hohen Wertigkeitsstufe zu tun. Der primäre Vorgang ist aber sehr wahrscheinlich der gleiche wie in alkalischer Lösung, also der durch Schema (1) gegebene. Dafür spricht der Verlauf der Induktionskurve in saurer Lösung mit Kaliumfluoridpuffer bei Abb. 2. Diese Kurve zeigt vom  $p_H$  7 bis zum  $p_H$  2 einen vollständigen Abbau der Überaktivierung. Bei Fortsetzung ihrer ursprünglichen Richtungstendenz (strichpunktiert gezeichnet) nähert sie sich dem Werte 1 des Induktionsfaktors. Im stärker sauren Gebiet, in welchem der Fe III-fluoridkomplex bereits zersetzt wird, ist die primäre Reaktion wieder von katalytischen oder katalyseähnlichen Vorgängen gefolgt. Hierauf deutet der Kurvenbuckel in Abb. 2. Man sieht, Ausschaltung von Ferrieisen durch alkalische Fällung oder durch Komplexbildung verhindert die katalytischen Vorgänge. Andererseits aber wächst die Überaktivierung in Gegenwart von normal dissoziiertem Fe III-salz, und zwar bei gleichbleibender Azidität proportional der Fe III-salzkonzentration, wie Tabelle 3 und Abb. 3 zeigen. Tabelle 4 verzeichnet einen Anstieg des Induktionsfaktors durch 0,17 g Fe III

<sup>1)</sup> Der zweite Selbstakzeptor der Reaktion zwischen Fe II-salz und Perjodat ist Jodat, das die nach der LUTHER'schen Regel energetisch mögliche Gegenwirkung

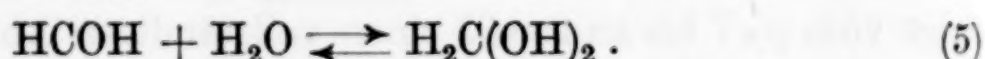


unter Rückbildung der halben Menge Perjodat auslösen kann. Dem Umfange nach dürfte diese Wirkung weit hinter der Reaktion (3) zurückbleiben.

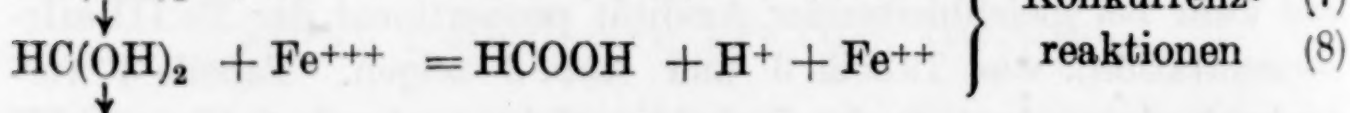
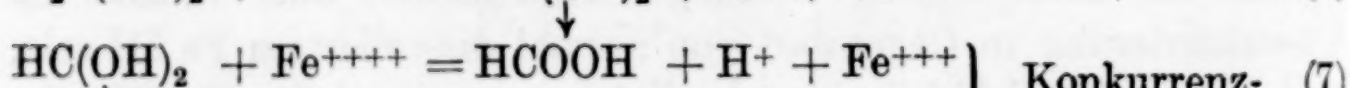
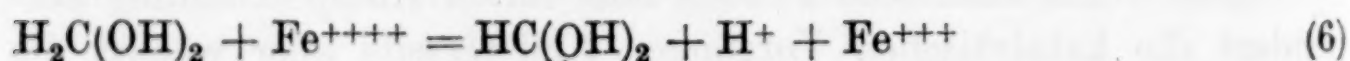
von dem Werte 3,67 auf den Wert 24,69 in neutraler und auf den Wert 20,05 bei 0,25 n-Schwefelsäurekonzentration.

Es ist somit klar, daß die Überaktivierung durch das Eingreifen von Fe III-salz in den Prozeß zustande kommt, und daß als deren plausibelste Deutung Katalyse durch Wertigkeitswechsel des Eisens erscheint. Auf welche Weise kommt nun der Wertigkeitswechsel zustande? Die oben angeführten Blindversuche haben erwiesen, daß Fe III-salz durch Formaldehyd nicht reduziert wird. Selbst eine spurenweise Reduktion kommt nicht in Frage, denn sonst müßte gleichzeitig anwesendes Perjodat in bedeutendem Umfange reduziert werden, was niemals der Fall war. Man könnte nun annehmen, daß Fe IV und Fe III zu einem losen Komplex zusammentreten, der als Ganzes von Formaldehyd bis zu Fe II reduzierbar wäre. In diesem Falle könnte aber das Induktionsverhältnis nicht proportional der Fe III-salzkonzentration sein, da nach dem Massenwirkungsgesetz die  $n$ -fache Fe III-Menge wegen der zu Beginn der gleichartig durchgeführten Versuche stets gleichen Fe IV-Menge nicht auch die  $n$ -fache Konzentration des Komplexes, sondern nur eine um einen sehr geringen Bruchteil erhöhte Menge desselben ergeben würde.

Nun ist, wie bekannt<sup>1)</sup>, Formaldehyd in verdünnter Lösung vollständig hydrolysiert nach



Die Hydratformel erlaubt die Annahme, daß sich die Oxydation des Formaldehyds nicht auf einmal, sondern durch stufenweise Dehydrierung vollzieht. Die Ungleichwertigkeit der Wasserstoffatome, für deren Ablösung verschiedene Energiebeträge nötig sind, spricht für eine solche Annahme. Formuliert man eine stufenweise Dehydrierung durch das Schema



so sieht man das aus dem Aldehyd primär gebildete Radikal  $\text{HC}(\text{OH})_2$  nicht nur mit  $\text{Fe}^{++++}$  weiter reagieren, sondern daneben auch  $\text{Fe}^{+++}$  reduzieren, wozu der Aldehyd nicht befähigt ist. Die Reduktion von Fe III wird also durch das System Fe IV + Formaldehyd induziert. Das Reaktionsspiel kann dann mit Reaktion (1) wieder-

<sup>1)</sup> Vgl. M. WADANO, C. FROGUS u. K. HESS, Ber. 67 (1934), 174.



beginnen und sich wegen Konkurrenz der Vorgänge (7) und (8) mit ständig vermindender Fe II-salzmenge solange fortsetzen, bis diese auf den Betrag Null gesunken ist. Ist kein Ferroeisen mehr vorhanden, dann ist auch Ferrieisen wirkungslos. Man kann also Ferrieisen als Promotor ansehen, der die Wirkung von Ferroeisen verstärkt.  $H^+$ -Ion fungiert bei dem Prozeß offenbar als negativer Katalysator.

Die Proportionalität zwischen der Aktivierungszahl und der Fe III-salzkonzentration ist nun verständlich. Diese kann oberhalb eines gewissen Bereiches während des Reaktionsablaufes als konstant angesehen werden, und es wird sich alsdann, da Fe III-salz nach einer Reaktion erster Ordnung in den Mechanismus eingreift, stets (wenigstens innerhalb gewisser Grenzen) ein seiner Konzentration proportionaler Bruchteil von Fe III-salz umsetzen. Theoretisch betrachtet würde sich bei Steigerung der Fe III-salzkonzentration bis zum Betrage  $\infty$  und bei Wegfall aller Selbstakzeptorwirkungen das Induktionsverhältnis  $\infty$  ergeben, also der Übergang zur Katalyse vollendet sein, wobei allerdings noch die Einschränkung bestehen bliebe, daß die Reaktion nur von der Ferroseite her, nicht aber, wenn man von fremdstofflicher und fremdenergetischer Einwirkung absieht, auch von der Ferriseite her in Gang gesetzt werden könnte.

2. Ganz ähnliche Reaktionsverhältnisse wie bei Formaldehyd finden sich bei den anderen Akzeptoren. Methylalkohol gibt im alkalischen Medium das maximale Induktionsverhältnis 1. Die Induktionslinie (Abb. 4, untere Kurve) ist hier parallel zur X-Achse. Dies mag seinen Grund darin haben, daß 0,01 n- $FeSO_4$ -Lösung zur Anwendung gelangte, wodurch die Selbstakzeptorwirkung (3) besser ausgeschaltet wird als bei Gebrauch von 0,1 n-Lösung. Bei schwacher Azidität steht die Aktivierung erheblich hinter der bei Formaldehyd zurück. Hier fällt nämlich Methylalkohol eine geringe Menge Fe III-perjodat aus und vermindert dadurch die Konzentration des als Promotor wirksamen Fe III-salzes. Besonders deutlich werden diese Verhältnisse bei der oberen Kurve, die die Aktivierung in Gegenwart einer größeren Menge Fe III-nitrat zeigt. Der voll gezeichnete Kurvenast läßt erkennen, daß der Einfluß von Fe III-salz mit sinkender Azidität bis herab zu 0,25 n-Schwefelsäurekonzentration wächst. Unterhalb dieser Konzentration wird Fe III-perjodat in größerem Umfange gefällt, die Aktivierung nimmt unvermittelt ab, wie der gestrichelte Kurventeil andeutet.

Auch bei Formiat als Akzeptor zeigt die Induktionskurve, die die Aktivierung in Gegenwart von Ferrieisen wiedergibt (Abb. 5, obere Kurve), eine jähe Richtungsänderung bei jenem  $p_H$ -Werte, der den Aziditätsbereich begrenzt, unterhalb dessen rotbraunes basisches Fe III-salz gefällt wird. Die Fällung ist so weitgehend, daß die Promotorwirkung sogar geringer wird, als bei den Versuchen, ohne Zusatz von Fe III-salz (untere Kurve), bei denen die Fällung allmählicher und erst bei einem höheren  $p_H$ -Wert eintritt. Daß sich die Induktionskurven ein zweites Mal überschneiden, ist vielleicht nicht gerechtfertigt. Denn der Zeichnung sind die  $p_H$ -Werte der von Fe III-salzfreen Lösung zugrunde gelegt. Da nun eine Fe III-salzlösung eine nicht unbeträchtliche Azidität aufweist, wird die obere Kurve etwas nach rechts zu drängen sein und damit ein zweites Überschneiden gegebenenfalls vermieden werden. Wie bei Methylalkohol wird das Maximum der Aktivierung durch Fe III-salz somit nicht nur hinaufgetrieben, sondern auch zu einer bedeutend höheren Azidität hin verschoben.

Der Mechanismus bei der Betätigung von Methylalkohol und Formiat als Akzeptoren wird, des Einflusses von Fe III-salz halber, ganz analog wie oben durch stufenweise Dehydrierung zu deuten sein. Wir nehmen an, daß wie dort zuerst der am Kohlenstoff sitzende Wasserstoff durch Fe IV abgelöst wird, worauf die Reaktionsbahn für das Eingreifen von Fe III-salz zur Ablösung des Hydroxylwasserstoff bei dem Radikal  $CH_2OH$  (aus Methylalkohol) bzw. zur Entladung des Ionenradikals  $COO'$  (aus Formiat) freigemacht ist.

Es entsteht die Frage, ob die primär auftretenden Radikale nicht auch befähigt wären, direkt Perjodat zu Jodat zu reduzieren. Die alsdann anzunehmenden Radikalketten müßten folgerichtig in eisenfreier Lösung weiterlaufen können, wofür derzeit keine Anhaltspunkte gegeben sind. Diese Ketten könnten jedenfalls nur ganz kurz sein, und in Gegenwart von Fe III-salz würde dieses allein ihre Weiterführung übernehmen.

Damit kommen wir zu Phosphit als Akzeptor, von dem BOCKEMÜLLER und GÖTZ<sup>1)</sup> gezeigt haben, daß bei seiner Autoxydation kurze, eisenfrei laufende Radikalketten entstehen. Solche Ketten werden auch in unserem Falle anzunehmen sein, wobei Perjodat die Radikale oxydiert. Denn Phosphit gibt mit Ferrieisen recht feste Komplexe, und dieses könnte sich an der Fortführung der Ketten erst bei hinreichender Zersetzung der Komplexe in stärker saurer Lösung

<sup>1)</sup> W. BOCKEMÜLLER u. TH. GÖTZ, Lieb. Ann. 508 (1934), 263.



beteiligen. Die Versuche Nr. 8 bzw. 12 (Tabelle 9) zeigen, daß Fe III-salz in mit Acetat gepufferter Lösung unwirksam ist und auch in ungepufferter Lösung eine nur geringe, die Aktivierung verstärkende Wirkung hat. Übereinstimmend mit dem geringen Einfluß von Fe III-salz ergeben sich bei Phosphit die kleinsten Induktionsfaktoren, die maximal den Wert 2 annehmen. Wie Formiat verliert auch Phosphit im alkalischen Gebiet bald seine Fähigkeit, sich als Akzeptor zu betätigen.

#### 4. Schlußbemerkung

WIELAND und Mitarbeiter<sup>1)</sup> haben in zahlreichen Fällen eine weitgehende Überaktivierung von Ferroeisen durch molekularen Sauerstoff und Hydroperoxyd festgestellt, deren Maximum, wie bei unseren Versuchen, in der Nähe der Neutralität liegt. Sehr wahrscheinlich wird darum der Mechanismus der Fe II-salzaktivierung häufig der gleiche sein, unabhängig von der Art des Aktors. Bei der Betätigung von Hydroperoxyd können freilich auch Radikale, die dieses liefert, mit in den Prozeß eingreifen<sup>2)</sup>. WIELAND<sup>3)</sup> hat eine Deutung des Mechanismus durch Wertigkeitswechsel des Eisens im allgemeinen abgelehnt, da Fe III-salz meist nicht oder nur in unzureichendem Maße imstande ist, die Reaktion in Gang zu bringen. Danach wäre also die Beteiligung von Ferrieisen an dem in einem „Primärstoß“ ablaufenden Prozeß ausgeschlossen. Da aber durch unsere Versuche, wenigstens bei der Betätigung der drei einfachsten Vertreter von Alkohol, Aldehyd und Säure als Akzeptoren, die maßgebliche Mitwirkung von Fe III-salz nach Auslösung des Vorganges durch Fe II-salz nachgewiesen ist, wird der Rolle von Fe III-salz als Promotor der Fe II-salzaktivierung auch in allen anderen Fällen Aufmerksamkeit zu schenken sein.

<sup>1)</sup> H. WIELAND u. W. FRANKE, Lieb. Ann. 457 (1927), 1; 464 (1928), 101; 475 (1929), 19; H. WIELAND u. D. RICHTER, Lieb. Ann. 486 (1931), 226; H. WIELAND u. K. BOSSERT, Lieb. Ann. 509 (1934), 1.

<sup>2)</sup> Vgl. F. HABER u. R. WILLSTÄTTER, Ber. 64 (1931), 2874; F. HABER u. J. WEISS, Naturwiss. 20 (1932), 498; J. WEISS, Naturwiss. 23 (1935), 64; A. SIMON und Mitarbeiter, l. c.

<sup>3)</sup> H. WIELAND und Mitarbeiter, l. c.

**Brünn**, Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. April 1937.

## Über eine eigentümliche Bildung festen Phosphorwasserstoffs

VON INGRID MATHIESEN UND FRIEDRICH WILHELM WRIGGE

Mitgeteilt von WILHELM BILTZ

Nach P. JOLIBOIS<sup>1)</sup> erhält man ein Nickeltriphosphid, wenn man eine Nickel-Zinn-Legierung im Druckrohr mit geeigneten Mengen Phosphors erhitzt und das Reaktionsprodukt mit konzentrierter Salzsäure behandelt; aus dem zunächst anfallenden Gemische von Zinntriphosphid und Nickelphosphid kann das letztere isoliert werden, wenn man  $\text{SnP}_3$  thermisch zu  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  abbaut und dieses mit Salzsäure weglöst. Wir erhielten auf diesem Wege Nickelphosphide bis zu Phosphorgehalten nach der Formel  $\text{NiP}_{2,7}$ , die nur noch wenig Zinn führten. Bei der Übertragung der Vorschrift von JOLIBOIS auf das Platin entstand Platindiphosphid, worüber hier im Anhang berichtet wird. Durch Phosphorierung von Kobalt nach JOLIBOIS erhielten wir ein Phosphid von der Zusammensetzung eines Triphosphides, das zum Ausgangsmaterial für eine Tensionsanalyse bestimmt ist. Bei der Behandlung der Kobalt-Zinn-Phosphorlegierung mit konzentrierter Salzsäure entstand neben den sich abscheidenden Metallphosphiden in reichlicher Menge fester Phosphorwasserstoff.

21 g Drehspäne einer Legierung aus 95 Gew.-% Zinn-Kahlbaum und 5 Gew.-% Kobalt-Merck wurden mit 12 g gereinigten roten Phosphors in einem evakuierten zugeschmolzenen Supremaxrohr innerhalb von 16 Stunden langsam auf  $700^\circ$  erhitzt und 14 Stunden bei dieser Temperatur erhalten. Das Rohr wurde unter Kohlendioxyd geöffnet; neben unverbrauchtem Phosphor fand sich ein metallisch-silbergrauer Regulus, der merklich härter und spröder war als ein entsprechendes Nickelpräparat. Die zerkleinerte Legierung wurde mit konzentrierter Salzsäure<sup>2)</sup> zersetzt, wobei anfangs große Mengen flüchtigen Phosphorwasserstoffs entwichen; die Reaktion wurde durch Erwärmen mit erneuerter Salzsäure und zwölfstündiger

<sup>1)</sup> P. JOLIBOIS, Compt. rend. 150 (1910), 106.

<sup>2)</sup> Mit verdünnter Salzsäure entsteht kein fester Phosphorwasserstoff.



Behandlung des Rückstandes mit abermals erneuerter Säure beendet. Bei den Versuchen mit Nickel und Platin waren an dieser Stelle die schwarzgrauen Phosphide ungelöst zurückgeblieben. Bei dem Kobaltversuche fanden sich über den schweren, schwarzgrauen Metallphosphidkriställchen große Mengen hellgelber, bernsteinfarbener, leichter Blättchen, die der Hauptsache nach aus festem Phosphorwasserstoff bestehen. Das hellgelbe Präparat ließ sich von der Hauptmenge der Metallphosphide durch Schlämmen unschwer trennen und unter dem Mikroskop weiter scheiden. Allerdings enthalten auch die ausgesuchten hellgelben Teilchen stets dunkle Einschlüsse. Die Ausbeute betrug etwa 1 g, d. h. ungefähr ebensoviel wie das in Arbeit genommene Kobalt und etwa  $\frac{1}{10}$  des in der Legierung vorhandenen Phosphors. Wir trennten das Präparat durch Schlämmen in einen feinkörnigeren und einen grobkörnigeren Anteil. Analytisch bestimmt wurde der Gehalt an Phosphor, an Wasserstoff und der Rückstand, sowie der Gehalt des Rückstandes an Zinn und Kobalt. Die Analysen machen nicht den Anspruch von Präzisionsbestimmungen, genügen aber für die Aussage, daß die Präparate aus festem Phosphorwasserstoff bestehen mit wechselnden Mengen eingeschlossenen Kobalttriphosphids und etwa ebensoviel Zinntriphosphids. Die Substanzprobe wurde im Kohlendioxydstrome vergast, der entwickelte Phosphor wurde an eine gewogene, erhitzte Kupferspirale gebunden, der Wasserstoff entweder volumetrisch bestimmt oder mit Kupferoxyd zu Wasser verbrannt. Der gefundene Phosphorwert war um etwa 1,5% zu erhöhen, weil das Präparat etwa 1% Chlor als Chlorid enthielt und hierdurch eine Verflüchtigung der entsprechenden Kupfermenge in Form von Kupferchlorür bedingt wurde; das Verhältnis Phosphor:Wasserstoff wird in Anbetracht des gewichtsmäßig weit überwiegenden Phosphors durch diese Korrektur nicht nennenswert betroffen. Dagegen waren die Rückstandsmengen erheblich. Ein solcher dunkler Rückstand erwies sich als phosphorfrees Gemisch metallischen Zinns und Kobalts (Einwaage 31,2 mg, Auswaage 17,6 mg Sn + 14,1 mg Co = 31,7 mg). Die ursprünglich vorhandenen Triphosphide waren somit bei der Analyse durch den Wasserstoffgehalt des umhüllenden Phosphorwasserstoffes völlig reduziert worden. Bei der Auswertung der Analysen war der an Metall gebundene Phosphor vom Gesamtphosphor abzuziehen, wenn man den als Phosphorwasserstoff vorliegenden Phosphor erfahren wollte. Die Auswertung zweier Analysen ergab:

Feinteiliges Präparat		Grobteiliges Präparat	
H	1,02%		1,02%
P	62,9		81,2
CoP <sub>3</sub>	18,7	}	17,2
SnP <sub>3</sub>	16,5		
	<hr/> 99,1%		<hr/> 99,4%

Die Formeln werden auf „P<sub>12</sub>“ bezogen, ohne daß natürlich damit Stellung zu der neuerdings von P. ROYEN<sup>1)</sup> behandelten Frage nach der Natur des festen Phosphorwasserstoffes genommen werden soll: es ergab sich P<sub>12</sub>H<sub>6,0</sub> bzw. P<sub>12</sub>H<sub>4,7</sub>, d. h. die Zusammensetzung des festen Phosphorwasserstoffes in den hier üblichen Toleranzen.

Die Metallphosphide spielen in unseren Präparaten gewichtsmäßig eine große Rolle, dem Raume nach eine geringe, weil der Phosphorwasserstoff ungefähr 3mal leichter ist als eines der Phosphide. Zudem umhüllt der feste Phosphorwasserstoff die schwarzen Metallphosphide; sie fallen bei makroskopischer Betrachtung der Präparate somit gar nicht auf. Charakteristisch ist, daß in den grobteiligen Präparaten der Phosphidanteil nur etwa halb so groß ist wie in den feinteiligen. Besonders bedeutsam aber, daß die Einschlußkerne sehr viel kobaltreicher sind als das Ausgangsmaterial:

Gewichtsverhältnis Co : Sn		
In der Legierung	In dem gephosphorten Teil der Legierung	In den Einschlußkernen
1 : 20	1 : 13	1 : 1,3

Offenbar ist der feste Phosphorwasserstoff aus Zinnphosphid und konzentrierter Salzsäure in einem Kontakt entstanden, als welcher das Kobaltphosphid bevorzugt wirksam ist. Dies wird durch den vorliegenden Befund gezeigt und auch schon durch die Tatsache, daß sich bei unseren Parallelversuchen mit Nickel und Platin keine Spur eines festen Phosphorwasserstoffes bemerkbar machte. Daß die Bildung festen Phosphorwasserstoffes als Kontaktreaktion verlaufen kann, war bereits THÉNARD bekannt (Kontakt mit Kohle, Bimsstein, Watte), es wurde von STOCK<sup>2)</sup> (Kontakt mit festem Calciumchlorid) präparativ ausgenutzt und die Bildung von festem Phosphorwasserstoff an der Glaswand wurde von ROYEN beschrieben. Wie JOLIBOIS<sup>3)</sup> beobachtete,

<sup>1)</sup> P. ROYEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **229** (1936), 97, 369.

<sup>2)</sup> A. STOCK, W. BÖTTCHER u. W. LÉNGER, Ber. **42** (1909), 2839.

<sup>3)</sup> P. JOLIBOIS, Compt. rend. **147** (1908), 801.



entsteht fester Phosphorwasserstoff auch aus  $\text{ZnP}_2$  mit konzentrierter Salzsäure, aber nach Stock<sup>1)</sup> ist diese Reaktion wenig ergiebig. Im vorliegenden Falle erwies sich die Anwesenheit des Kobalts bzw. des Kobaltphosphids von katalytischer Wirksamkeit für die Entstehung des festen Phosphorwasserstoffes, und zwar ist das Eigenartige die hohe katalytische Spezifität des Kobalts im Vergleich mit Nickel und Platin.

Zusätzliche Bemerkung über Platindiphosphid. Bei der Untersuchung des Vereinigungsvermögens von Platin und Phosphor<sup>2)</sup> hatte sich als phosphorreichste Grenzverbindung das Platindiphosphid ergeben. Es war indessen als nicht ganz unmöglich betrachtet worden, daß man nach dem Verfahren von JOLIBOIS ein noch höheres Phosphid erhalten könne<sup>2)</sup>. Aus systematischen Gründen ist es von Bedeutung zu wissen, ob Nickel oder das höhere Homologe, Platin, mehr Phosphor zu binden vermag. 20 g einer Zinnlegierung mit 5% Platin wurden mit 11 g roten Phosphors, wie beim Kobalt beschrieben, 24 Stunden auf 700° erhitzt gehalten; die Legierung wurde zerkleinert und mit konzentrierter Salzsäure zersetzt, wobei ein ziemlich sprödes, dunkelmetallisches Präparat zurückblieb. Zur Entfernung des beigemengten salzsäureunlöslichen Zinntriphosphids wurde das trockene Präparat im Hochvakuum bei 360° während 25 Stunden entphosphort und der Rückstand abermals mit Salzsäure extrahiert. Zur Analyse wurde die Probe mit Königswasser und Brom gelöst, die Lösung eingedampft, die schwach salzsaure Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt und die Ausscheidung von Platinsulfid und etwa beigemengtem Zinnsulfid durch Erhitzen dieser Lösung unter Druck vervollständigt. Die abfiltrierten Sulfide wurden zu Metall verglüht. Im Filtrate fand sich die Phosphorsäure. Zur Ermittlung des Gehaltes der Metallauswaage an Zinn bediente man sich des ausgezeichneten Verfahrens von SWANGER<sup>3)</sup>, wonach vierwertiges Zinn mit Natriumacetat abgeschieden wird, während Platin in Lösung verbleibt. Das ausgeschiedene Zinnoxidhydrat wurde über das Disulfid von etwa vorhandenem Alkali befreit, als  $\text{SnO}_2$  ausgewogen und qualitativ identifiziert:

<sup>1)</sup> A. STOCK, W. BÖTTCHER u. W. LINGER, 42 (1909), 2839.

<sup>2)</sup> W. BILTZ, FR. WEIBKE, E. MAY u. K. MEISEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 223 (1935), 129. Vgl. ebenda S. 129, Anm. 3.

<sup>3)</sup> W. H. SWANGER, Department of Commerce. Scientific Papers of the Bureau of Standards 1926, Nr. 532.

Pt	74,7%	<div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">PtP<sub>2,07</sub></div>
Sn	0,6	
P	24,6	
	99,9	

Wie man sieht, ist der Zinngehalt ganz untergeordnet. Das auf diesem Wege erhaltene Phosphid ist ebenfalls das Platindiphosphid, das somit als phosphorreichste Grenzverbindung aufs neue gekennzeichnet ist.

**Hannover**, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

**Göttingen**, Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. April 1937.



**Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 71.<sup>1)</sup>****Über die Bildungswärmen im System Kupfer-Zink**

Von FRIEDRICH WEIBKE

Mit einer Abbildung im Text

Die Bestimmung der Bildungswärmen von Legierungen kann nach zwei grundsätzlich verschiedenen Verfahren erfolgen. Der erste Weg der kalorimetrischen Untersuchung benutzt entweder die Messung der Reaktionswärme bei der direkten Vereinigung der geschmolzenen Metalle<sup>2)</sup> oder er ermittelt aus der Differenz der Lösungswärme der Legierung und der unverbundenen Metalle die Wärmetönung bei der Entstehung intermetallischer Phasen und Verbindungen<sup>3)</sup>. Die zweite Methode bedient sich der thermodynamischen Auswertung elektrochemischer Versuchswerte, ihr erfolgreichster Autor für Legierungen ist ÖLANDER<sup>4)</sup>. Beide Verfahren ergänzen sich auf das Beste, zu dieser Ergänzung bringt das Folgende einen Beitrag.

Bei der Berechnung der Bildungswärmen einiger metallischer Systeme<sup>5)</sup> aus elektrochemischen Messungen A. ÖLANDER's, wie sie kürzlich von FR. WEIBKE<sup>6)</sup> vorgenommen wurde, hatte sich bezüglich des Systems Kupfer-Zink eine Schwierigkeit ergeben. Da ÖLANDER<sup>7)</sup> Legierungen der  $\alpha$ -Phase dieses Systems wegen ungenügender Diffusion innerhalb der Versuchsproben nicht reprodu-

<sup>1)</sup> 70. Vgl. GERDA WIEHAGE, FRIEDRICH WEIBKE u. WILHELM BILTZ, Über das Vereinigungsvermögen von Palladium und Phosphor. Z. anorg. u. allg. Chem. **228** (1936), 357.

<sup>2)</sup> Dieses Mischungsverfahren wurde besonders im Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, entwickelt und mit Erfolg verwendet, vgl. F. KÖRBER, W. OELSEN, W. MIDDEL u. H. LICHTENBERG, Stahl u. Eisen **56** (1936), 1401.

<sup>3)</sup> Besonders geübt von W. BILTZ u. Mitarbeitern, vgl. u. a. die Literaturzusammenstellung bei W. BILTZ, Z. Metallkunde **29** (1937), 73.

<sup>4)</sup> Vgl. bei W. BILTZ, Z. Metallkunde **29** (1937), 73 und bei FR. WEIBKE, Z. Metallkunde **29** (1937), 79.

<sup>5)</sup> Cd-Sb, Bi-Tl, Ag-Cd, Au-Cd, Cu-Zn.

<sup>6)</sup> FR. WEIBKE, Z. Metallkunde **29** (1937), 79.

<sup>7)</sup> A. ÖLANDER, Z. phys. Chem. (A) **164** (1933), 431.

zierbar messen konnte, wurde für die Bildungswärme der an Zink gesättigten  $\alpha$ -Phase (39 Atom-% Zn) der Wert 2 kcal/g-Atom Legierung zugrunde gelegt, wie er sich aus dem von H.-O. VON SAMSON-HIMMELSTJERNA<sup>1)</sup> in Übereinstimmung mit W. OELSEN<sup>2)</sup> nach dem Mischungsverfahren ermittelten Kurvenverlauf für die Bildungswärmen im System Kupfer-Zink interpolieren läßt. Die auf dieser Grundlage für die zinkreicheren Phasen berechneten Bildungswärmen bei der Entstehung der festen Legierungen aus den festen Metallen erschienen gegenüber kalorimetrisch bestimmten Werten<sup>3)</sup> um 0,3 bis 0,5 kcal zu niedrig und es wurde deshalb bemerkt: „... würde man den Wert für die Bildungswärme der an Zink gesättigten  $\alpha$ -Phase mit 2,2—2,3 kcal annehmen, so würde die Übereinstimmung besser“<sup>4)</sup>.

In der vorliegenden Arbeit wurde deshalb versucht, die Bildungswärmen der  $\alpha$ -Phase des Systems Kupfer-Zink durch Häufung der Beobachtungen besonders in der Nähe der Phasengrenze möglichst genau zu bestimmen, um so einen zuverlässigen Ausgangswert für die weitere Berechnung nach ÖLANDER zu bekommen. Darüber hinaus wurden auch einige zinkreichere Legierungen gemessen.

Die Legierungen wurden aus den reinen Metallen (Elektrolytkupfer De Haen, Zink pro analysi Merck) unter einer Schutzschicht von Holzkohle erschmolzen und in vorgewärmte Kohlekokillen (innere Abmessungen  $15 \times 4 \times 80$  mm) vergossen. Zur Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung wurden die bei 650 bis 700° kurz ausgeglühten Gußplättchen vor dem endgültigen Homogenisieren kalt um 25% ausgewalzt. Anschließend ließ man die Proben 4—5 Tage auf 650—700° an und kühlte sie innerhalb einer Woche langsam ab. Zur Untersuchung gelangten die Legierungen in Form von analysierten Feilspänen<sup>5)</sup>, die zur Beseitigung der durch die Feilung aufgenommenen Bearbeitungswärme einige Stunden auf 650° angelassen wurden. Die Metallgemische wurden ebenfalls als rekristallisierte Feilspäne verwendet, das Zink mußte wegen seiner leichten oberflächlichen Oxydierbarkeit vor jedem Versuch frisch zerkleinert werden.

Die kalorimetrische Untersuchung wurde in der im hiesigen Institut üblichen Weise so vorgenommen, daß man die Lösungswärmen der Legierungen und der entsprechenden Metallgemische in einem geeigneten Lösungsmittel bestimmte und aus der Differenz die Bildungswärmen errechnete. Das verwendete Hochtemperatur-

<sup>1)</sup> H.-O. VON SAMSON-HIMMELSTJERNA, Z. Metallkunde 28 (1936), 200.

<sup>2)</sup> Privatmitteilung.

<sup>3)</sup> Vgl. auch bei W. BILTZ, Z. Metallkunde 29 (1937), 76.

<sup>4)</sup> FR. WEIBKE, Z. Metallkunde 29 (1937), 84.

<sup>5)</sup> Bei größeren Stücken von etwa 1 mm Durchmesser war die Lösungsgeschwindigkeit zu gering.



kalorimeter wurde von W. BILTZ, G. ROHLFFS und H. U. VON VOGEL<sup>1)</sup> ausführlich beschrieben, als Versuchstemperatur wurde auch hier 90°C gewählt. Da Zink mit stark sauren Lösungsmitteln undefinierte Mengen an Wasserstoff entwickelt, mußte man sich zunächst auf die Verwendung von HERSCHKOWITSCH'scher Lösung<sup>2)</sup> unter Zusatz von etwas Bromwasser beschränken.

Die Bestimmung der Lösungswärmen an den unlegierten Metallen ergab, daß die Werte für die Gemische sich additiv aus den Lösungswärmen der Einzelmetalle zusammensetzen, sofern die Gesamteinwaagen nicht allzuverschieden sind. In der folgenden Tabelle 1 sind die Daten zusammengestellt; man erkennt, daß die Abweichungen von einer Linearität gering sind. Das erschien keineswegs selbstverständlich, da der Endzustand der Lösungen hinsichtlich der Konzentrationen an Kupfer und Zink von Fall zu Fall verschieden ist. Die Lösungswärmen der für die Differenzbildung nötigen Zusammensetzungen der Mischungen brauchten demgemäß nicht für jede Legierungszusammensetzung gesondert bestimmt zu werden, vielmehr konnten sie graphisch aus der Geraden für die Lösungswärmen der Gemische ermittelt bzw. berechnet werden.

Tabelle 1  
Lösungswärmen einiger Metallgemische des Systems Kupfer-Zink  
in „KBr/Br“ bei 90°

Einwaage		= % Zn	Gesamt- wasser- wert	$\Delta \theta$ korr.	Z <sup>3)</sup>	Lösungswärme in cal/g	
g Cu	g Zn					gemessen	berechnet aus den Werten für Cu + Zn
0,9997	—	0	415,4	1,4024	20	583	—
0,6359	0,2961	31,8	415,3	1,8368	22	818	820
0,6440	0,3158	32,9	415,7	1,9128	23	829	828
0,4504	0,4857	51,9	415,5	2,1769	22	966	970
0,4122	0,6753	62,1	416,4	2,7426	23	1050	1046
0,3662	0,6054	62,3	415,4	2,4423	21	1044	1048
—	0,9997	100	416,5	3,1912	20	1329	—

In der Tabelle 2 sind die Messungsergebnisse an den untersuchten Kupfer-Zink-Legierungen wiedergegeben. Aus den Werten für die Legierungen 1—7, die sämtlich der  $\alpha$ -Phase des Systems Kupfer-Zink zugehören, wurde die Bildungswärme für die an

<sup>1)</sup> W. BILTZ, G. ROHLFFS u. H. U. VON VOGEL, Z. anorg. u. allg. Chem. 220 (1934), 113.

<sup>2)</sup> Vgl. bei W. BILTZ u. C. HAASE, Z. anorg. u. allg. Chem. 129 (1923) 147; verwendet wurden stets 10 cm<sup>3</sup> „KBr/Br“ + 5 cm<sup>3</sup> Bromwasser.

<sup>3)</sup> Z = Zahl der Ablesungen während der Hauptperiode.

Tabelle 2  
Lösungswärmen der Kupfer-Zink-Legierungen in „KBr/Br“ bei 90°

Nr.	Zn-Gehalt d. Legierung in		Einwaage g	Gesamt-wasser-wert	$\Delta \vartheta_{\text{korr.}}$	Z	Lösungswärme in cal/g		Bildungswärme der Legierung	
	Gew.- %	Atom- %					Legie- rung	Gemisch	cal/g	kcal/Atom
1	1,6	1,6	0,9999	418,1	1,4183	28	593	595	2	0,1
2	5,7	5,5	0,9999	416,7	1,4885	26	620	625	5	0,2
3	32,4	31,8	1,0002	416,3	1,9098	22	795	825	30	1,9
4	34,2	33,6	1,0000	415,7	1,9382	24	806	838	32	2,0
5	34,6	34,0	1,0000	418,2	1,9324	24	808	841	33	2,1
6	36,1	35,5	1,0002	414,4	1,9776	24	819	853	34	2,1
7	39,3	38,6	1,0006	415,0	2,0284	32	841	876	35	2,2
8	49,0	48,3	1,0000	417,8	2,1280	24	911	949	38	2,4
9a	50,5	49,8	0,9999	416,9	2,2063	20	920	960	40	2,5
9b	50,5	49,8	0,9999	415,4	2,2134	23	919	960	41	2,6
10	63,7	63,1	1,0000	416,6	2,4299	21	1012	1058	46	2,9

Zink gesättigte  $\alpha$ -Phase (39 Atom-% Zn) graphisch zu  $2,3_{\pm 8}$  kcal abgeleitet. In Abb. 1 (unterer Teil) ist die Wärmetönung bei

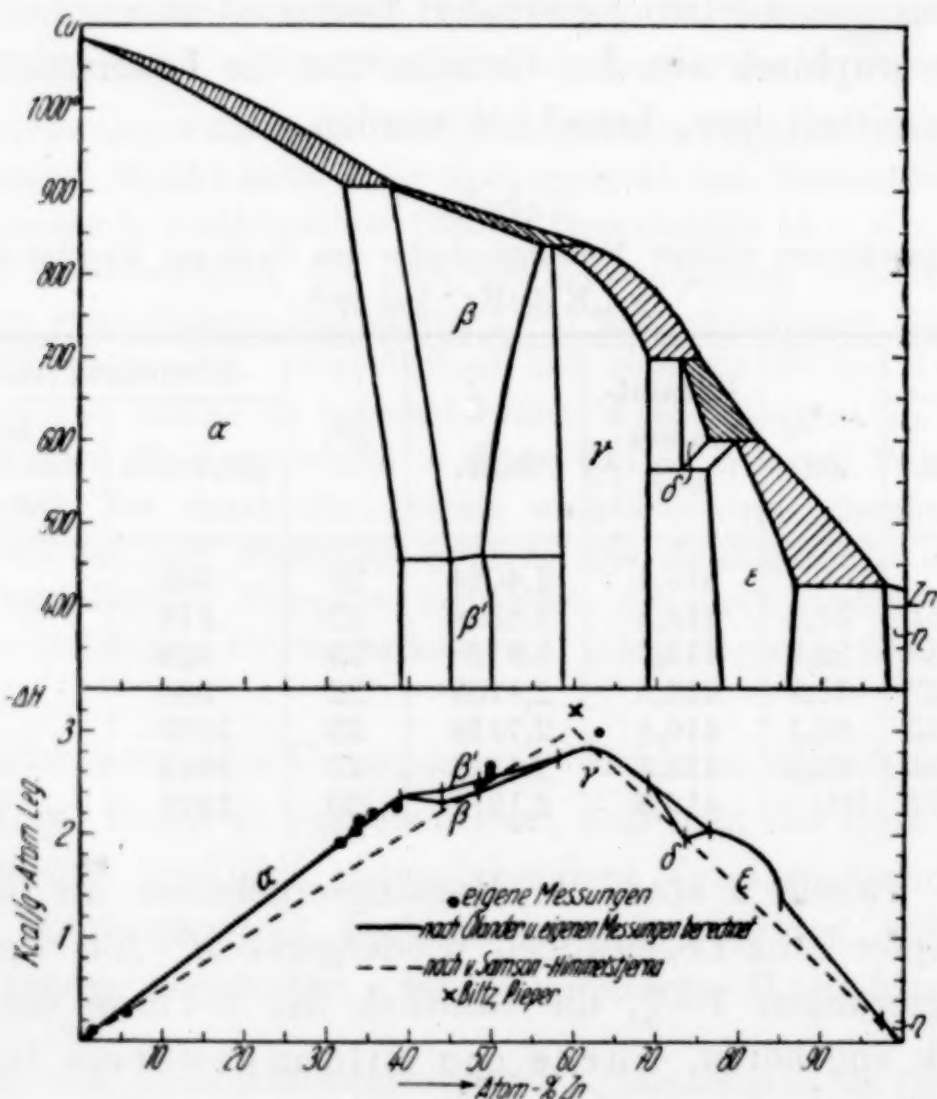


Abb. 1. Thermisches Zustandsdiagramm (oben) und Bildungswärmen (unten) des Systems Kupfer-Zink

der Entstehung der festen Legierungen aus den festen Metallen in Abhängigkeit vom Zinkgehalt der Proben nach Beobachtungen



verschiedener Autoren dargestellt; der Abbildung ist zu entnehmen, daß die Meßwerte im Gebiet der  $\alpha$ -Phase sich dem stark ausgezogenen Kurventeil von 0—39 Atom-% gut zuordnen und daß bei Sättigung<sup>1)</sup> an Zink der Wert 2,35 kcal/g-Atom Legierung erreicht wird. Damit ist die in der Einleitung angegebene Voraussetzung für eine weitere Umrechnung der elektrochemischen Messungen ÖLANDER's auf Bildungswärmen im System Kupfer-Zink erfüllt.

Das Grundsätzliche über den Gang der thermodynamischen Auswertung der elektrochemischen Versuchswerte ÖLANDER's ist in der früheren Abhandlung<sup>2)</sup> ausführlich geschildert worden, so daß sich eine Wiederholung erübrigt. ÖLANDER führte seine Untersuchungen zum überwiegenden Teil bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes von Zink aus, d. h. er bestimmte die Potentiale der Legierungen gegenüber geschmolzenem Zink. Es war deshalb in diesen Fällen notwendig, den Anteil der Schmelzwärme für den Gehalt dieser Legierungen an Zink von den errechneten Bildungswärmen zu subtrahieren, um zu den Wärmetönungen bei der Entstehung der festen Legierungen aus den festen Metallen zu kommen. Die Schmelzwärme des Zinks wurde von ÖLANDER<sup>3)</sup> aus der Differenz der Temperaturkoeffizienten bei fester und flüssiger Bezugselektrode zu 1,86 kcal ermittelt.

Aus der thermochemischen Gleichung:  $0,61 \text{ Cu (fest)} + 0,39 \text{ Zn (fest)} = \text{Cu}_{0,61}\text{Zn}_{0,39} \text{ (fest)} + 2,35 \text{ kcal}$  erhält man unter Berücksichtigung der Schmelzwärme des Zinks:  $0,61 \text{ Cu (fest)} + 0,39 \text{ Zn (fl.)} = \text{Cu}_{0,61}\text{Zn}_{0,39} \text{ (fest)} + 3,08 \text{ kcal}$  bzw.  $\text{Cu (fest)} + 0,64 \text{ Zn (fl.)} = \text{CuZn}_{0,64} \text{ (fest)} + 5,05 \text{ kcal}$ . Wird eine solche an Zink gesättigte Legierung der  $\alpha$ -Phase in einem galvanischen Element gegen reines Zink geschaltet, so entsteht durch die Überführung des unedleren Zinks in der Legierungselektrode die an Kupfer gesättigte  $\beta$ -Phase des Systems Kupfer-Zink (44 Atom-% Zn, vgl. den oberen Teil der Abb. 1). Die Wärmetönung der Reaktion  $\Delta H$  bei der Überführung eines g-Atoms Zink setzt sich nach GIBBS-HELMHOLTZ (Nomenklatur nach LEWIS) aus der freien Energie  $\Delta F = -n \cdot 23,074 \cdot E$  und der Entropie  $\Delta S = n \cdot 23,074 \cdot \frac{dE}{dT}$  gemäß der Gleichung:

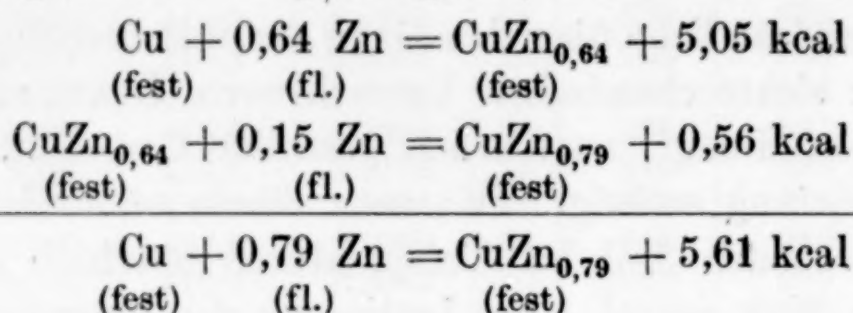
$$\Delta H = \Delta F + T \cdot \Delta S = n \cdot 23,074 \left( T \frac{dE}{dT} - E \right)$$

<sup>1)</sup> Die Phasengrenzen sind durch kurze senkrechte Striche vermerkt; vgl. auch das im oberen Teil der Abb. 1 wiedergegebene thermische Zustandsdiagramm.

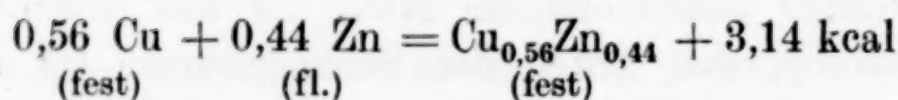
<sup>2)</sup> FR. WEIBKE, Z. Metallkunde **29** (1937), 79.

<sup>3)</sup> A. ÖLANDER, Z. phys. Chem. (A) **164** (1933), 431.

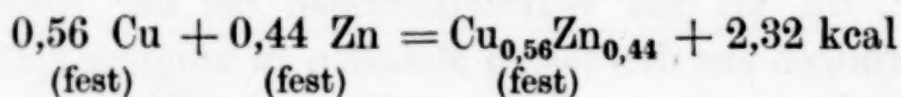
zusammen<sup>1)</sup>. Für die obige Reaktion  $\alpha_{\text{gesättigt an Zn}} + \text{Zn} \rightarrow \beta_{\text{gesättigt an Cu}}$  bestimmte ÖLANDER die Wärmetönung beim Transport eines g-Atoms Zn zu 3,74 kcal; wählt man als Formulierung für die Legierungselektrode  $\text{CuZn}_x$ , da ja ihr Gehalt an Cu während der Überführung des Zinks konstant bleibt, so ergibt sich die Gleichung:  $\text{CuZn}_{0,64} (\text{fest}) + 0,15 \text{ Zn (fl.)} = \text{CuZn}_{0,79} (\text{fest}) + 0,56 \text{ kcal}$  oder für die Entstehung der an Cu gesättigten  $\beta$ -Phase aus den Elementen:



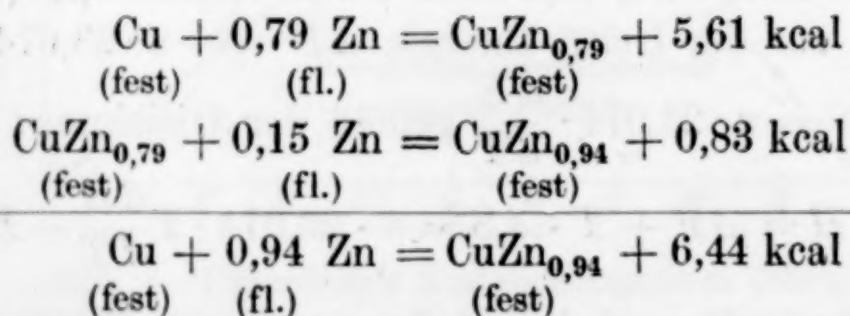
bzw.



und unter Berücksichtigung der Schmelzwärme des Zinks:



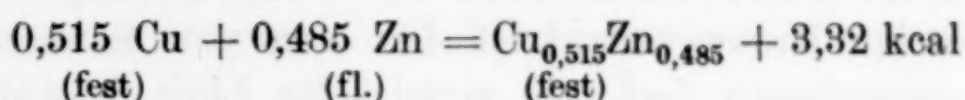
Bei weiterem Zusatz von Zink verbleibt die Legierung innerhalb des Zustandsfeldes der  $\beta$ -Phase bis deren Sättigung an Zink erreicht wird. Die aus den ÖLANDER'schen Meßdaten errechneten Wärmetönungen stellen in solchen Homogenitätsbereichen die partiellen oder differentialen Lösungswärmen beim Hinzufügen eines g-Atoms Zink zu einer sehr großen Menge der Legierung dar, sie wurden zum Unterschied von der integralen Lösungswärme bei der Entstehung der Legierung aus den Komponenten  $\Delta H$  mit  $\Delta \bar{H}$  bezeichnet. Durch Integration in den Grenzen des Homogenitätsgebietes erhält man daraus die Lösungswärme beim Übergang  $\text{CuZn}_{x1} \rightarrow \text{CuZn}_{x2}$ . Für die Reaktion  $\text{CuZn}_{0,79} \xrightarrow{+\text{Zn}} \text{CuZn}_{0,94}$  ergibt die graphische Integration eine Wärmetönung von 0,83 kcal, so daß die Bildungswärme der an Zink gesättigten  $\beta$ -Phase sich nach den folgenden Gleichungen ergibt:



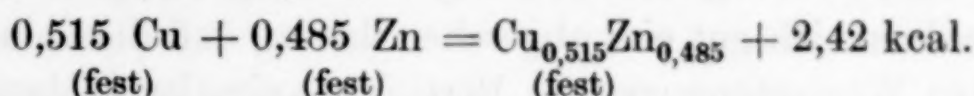
<sup>1)</sup>  $E$  = Potential der Meßzelle,  $dE/dT$  = dessen Temperaturkoeffizient,  $n$  = Wertigkeit des überführten Metalls, 23,074 = Wert des Faradayäquivalenz in kcal.



bzw.



und unter Berücksichtigung der Schmelzwärme des Zinks:



In ganz der gleichen Weise wurde zur Bestimmung der Bildungswärmen der übrigen Phasen des Systems Kupfer-Zink verfahren. In der Tabelle 3 sind die so errechneten Werte für die Reaktionswärmen bei der Entstehung der festen Messinge aus festem Kupfer und festem Zink zusammengestellt. Die letzte Spalte kennzeichnet den Vorgang bei der Legierungsbildung und damit gleichzeitig den Gang der Umrechnung.

Tabelle 3  
Bildungswärmen im System Kupfer-Zink  
(Feste Legierungen aus festen Metallen, Beständigkeitsgebiete der Phasen  
vgl. Abb. 1 oben)

Phase	Zn-Gehalt der Legierung in Atom-%	$-\Delta H$ in kcal/g-Atom Legierung	Vorgang bei der Entstehung der Legierung
$\alpha$	39,0	2,35	Eigene Messung, vgl. im Text
$\beta$ {	44,0	2,32	$\alpha$ gesättigt an Zn $\xrightarrow{+ \text{Zn}}$ $\beta$
	48,5	2,42	Lösen von Zn in $\beta$
$\beta'$	48,5	2,51	{ $\beta \rightarrow \beta'$ [Umwandlungswärme nach ÖLANDER 0,09 kcal <sup>1)</sup> ]
$\gamma$ {	58,0	2,72	$\beta$ gesättigt an Zn $\xrightarrow{+ \text{Zn}}$ $\gamma$
	58,0	2,71	$\beta'$ gesättigt an Zn $\xrightarrow{+ \text{Zn}}$ $\gamma$
	60,0	2,80	Lösen von Zn in $\gamma$
	61,6	2,83	
	64,3	2,76	
$\delta$	69,0	2,49	$\gamma$ gesättigt an Zn $\xrightarrow{+ \text{Zn}}$ $\delta$
	73,5	1,97	
$\epsilon$ {	76,5	2,00	$\gamma$ gesättigt an Zn $\xrightarrow{+ \text{Zn}}$ $\epsilon$
	76,5	2,07	$\delta$ gesättigt an Zn $\xrightarrow{+ \text{Zn}}$ $\epsilon$
	83,3	1,73	Lösen von Zn in $\epsilon$
$\eta$	85,1	1,40	
	98,0	0,2—0,3	$\epsilon$ gesättigt an Zn $\xrightarrow{+ \text{Zn}}$ $\eta$

Nach den Daten der Tabelle 3 erhält man den in Abb. 1 (unterer Teil) eingezeichneten vollausgezogenen Verlauf für die Bildungswärmen im System Kupfer-Zink. Wie man erkennt, zeichnet sich auch hier die  $\gamma$ -Phase mit dem kompliziert kubischen Gitter (52 Atome

<sup>1)</sup> H. VON STEINWEHR u. A. SCHULZE, Z. Metallkunde 26 (1934), 130 bestimmten die Umwandlungswärme  $\beta \rightarrow \beta'$  zu 3 cal/g bzw. 0,19 kcal/g-Atom Legierung.

im Elementarbereich) durch besonders hohe Bildungswärme aus. Der allgemeine Kurvenverlauf ist dem von VON SAMSON-HIMMELSTJERNA angegebenen (vgl. die gestrichelte Linie in Abb. 1) recht ähnlich. Auch die eigenen Messungen an Legierungen der  $\beta$ - bzw.  $\gamma$ -Phase ordnen sich gut ein, abgesehen davon, daß die kalorimetrisch bestimmten Wärmetönungen im Bereich maximaler Bildungswärmen um etwa 0,3 kcal höher liegen als die nach ÖLANDER errechneten.

Wie schon bemerkt wurde, führte ÖLANDER seine Messungen bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes des Zinks durch, um eine Anreicherung von Zink auf der Oberfläche der Legierungselektrode infolge ungenügender Diffusion zu vermeiden. Streng genommen beziehen sich deshalb die errechneten Bildungswärmen nur auf die Temperaturbereiche, in denen die Versuche durchgeführt wurden. Da jedoch die spezifischen Wärmen der Kupferlegierungen von denen der entsprechenden Gemische nur wenig abweichen<sup>1)</sup>, dürften die Bildungswärmen auch für Zimmertemperatur Gültigkeit haben. Die folgende Zusammenstellung gibt einen Überblick über die Werte der Bildungswärmen für die bei Zimmertemperatur beständigen Phasen nach den Ergebnissen verschiedener Autoren.

Tabelle 4

Bildungswärmen für einige ausgezeichnete Konzentrationen der bei Zimmertemperatur beständigen Legierungsphasen im System Kupfer-Zink

Phase	Atom-% Zn	Formel	Bildungswärme in kcal/g-Atom Legierung		
			nach ÖLANDER u. WEIBKE	nach VON SAMSON- HIMMELSTJERNA	nach BILTZ u. PIEPER
$\alpha$	39,0	—	2,35 <sup>4)</sup>	2,0	—
$\beta'$	45,0	$\overline{\text{CuZn}^3)}$	2,46	2,3	—
	50,0		2,57	2,5	—
	58,5		2,73	2,9	—
$\gamma$	61,6	$\overline{\text{Cu}_5\text{Zn}_8}$	2,83	3,0 <sup>2)</sup>	3,2 <sup>2)</sup>
	69,0		2,49	2,3	—
	78,0		2,00	1,6	—
$\epsilon$	85,0	$\overline{\text{CuZn}_3}$	1,40	1,1	—
	98,0		~ 0,2	0,2	—

Herrn Professor Dr. W. BILTZ danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit.

<sup>1)</sup> Vgl. bei H. SCHIMPF, Z. phys. Chem. 71 (1910), 257; P. SCHÜBEL, Z. anorg. Chem. 87 (1914), 81.

<sup>2)</sup> Für die Formulierung  $\text{Cu}_2\text{Zn}_3$  mit 60 Atom-% Zn.

<sup>3)</sup> Über die Schreibweise vgl. W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 228 (1936), 362, Anmerkung.

<sup>4)</sup> Einzelwerte vgl. Tab. 1, S. 291.

**Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.**

Bei der Redaktion eingegangen am 20. März 1937.



**Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 72.<sup>1)</sup>**

**Über die Verbindungen von Natrium und Kalium mit Gold**

Von UDO FRHR. QUADT, FRIEDRICH WEIBKE und WILHELM BILTZ<sup>2)</sup>

Mit 3 Abbildungen im Text

**I. Natrium-Goldverbindung**

Nach dem von MATHEWSON<sup>3)</sup> aufgenommenen thermischen Zustandsdiagramm existiert nur die bei 990° schmelzende Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Au}_2\text{Na}$ . Zwischen dieser Verbindung und Natrium einerseits, Gold andererseits, bestehen eutektische Systeme. Unsere Aufgabe war, die genannte Verbindung weiter zu charakterisieren und insbesondere ihre Dichte zu messen; denn es handelte sich darum, weiteres Material zu der Frage zu sammeln, welche Kompression weiträumige Unedelmetalle durch Verbindung mit edlen Metallen erfahren<sup>4)</sup>.

Zur Isolierung der Verbindung extrahierte man bei Vorversuchen in Anlehnung an Beobachtungen von MATHEWSON etwa 76% Na enthaltende, durch Zusammenschmelzen unter Paraffinöl dargestellte Goldlegierungen mit Alkohol. Die in feinen braungoldenen Nadelchen zurückbleibenden Präparate erwiesen sich als außerordentlich luftempfindlich, und es war uns auch bei Versuchsanordnungen, die eine Einwirkung von Luft ausschlossen, nur in Ausnahmefällen möglich, Präparate zu erhalten, deren Analysen auf 100% stimmen. Das auf einem anderen Wege erhaltene Reinpräparat  $\text{Au}_2\text{Na}$  ist kaum luftempfindlich;

<sup>1)</sup> Beitrag 71, FRIEDRICH WEIBKE, Über die Bildungswärmen im System Kupfer-Zink. Vgl. die vorangehende Abhandlung.

<sup>2)</sup> Ausführlichere Angaben finden sich in der von W. BILTZ u. FR. WEIBKE geleiteten Diplomarbeit des an erster Stelle genannten Verfassers, Hannover 1937. Der Inhalt des Nachstehenden wurde von W. BILTZ am 5. Dezember 1936 der Göttinger Chemischen Gesellschaft vorgetragen [vgl. Angew. Chem. 50 (1937), 52, 94]. Auf diese Veröffentlichung hin erstattete W. HAUCKE, Naturwiss. 1937, 61, einen vorläufigen Bericht über seine röntgenographischen Untersuchungen an Gold-Natriumlegierungen, auf den im nachfolgenden auch Bezug genommen wird.

<sup>3)</sup> C. H. MATHEWSON, Intern. Z. Metallogr. 1 (1911), 81. Nach W. HAUCKE (vgl. Anmerk. 2) besteht auch eine Verbindung  $\text{AuNa}_2$ .

<sup>4)</sup> W. BILTZ u. FR. WEIBKE, Der besondere Zustand der Materie in gewissen Legierungen raumchemisch betrachtet, Z. anorg. u. allg. Chem. 223 (1935), 321.

hiernach und nach dem besagten analytischen Befund scheint es, daß das mit Alkohol extrahierte Präparat unter der Einwirkung des Extraktionsmittels eine Veränderung erlitten hat.

Zum Erfolge führte die Isolierung der Verbindung durch Verdampfen des Natriumüberschusses einer natriumreichen Vorlegierung. Man kann dabei so vorgehen, daß man die unter Paraffinöl erschmolzene Vorlegierung im Hochvakuum vom Natriumüberschuß befreit (Tabelle 1, Versuch Nr. 6a). In einem anderen Versuche umwickelte man ein Natriumstück mit einem Golddraht und erhitzte dies im Vakuum; nach Beendigung der Destillation erhielt man hellgoldige, spröde Stücke, die äußerlich noch weitgehend der Form der Goldspirale entsprachen, aber völlig durchreagiert hatten (Tabelle 1, Versuch Nr. 5a). Am sichersten und einfachsten erwies sich ein Verfahren (Tabelle 1, Versuch Nr. 28), das zuerst beim System Kalium/Gold ausgearbeitet worden war. Es besteht darin, daß man Goldpulver mit dem umzusetzenden Alkalimetall in demselben Gerät zur Reaktion bringt, das nachher zur Abtrennung des Alkalimetallüberschusses dient.

Tabelle 1  
Natrium-Gold-Legierungen

Nr.	Zeit und Maximaltemp. der Destillation	% Au	% Na	% $\Sigma$	Formel	$d_{25^{\circ}/4}$
5a	$\frac{1}{2}$ Std.; $460^{\circ}$ <sup>1)</sup>	93,17	6,60	99,77	$\text{Au}_2\text{Na}_{1,215}$	10,59
6a	$\frac{1}{2}$ Std.; $460^{\circ}$ <sup>1)</sup>	92,63	6,93	99,56	$\text{Au}_2\text{Na}_{1,283}$	10,19
28	$4\frac{1}{2}$ Std.; $420^{\circ}$ <sup>2)</sup>	92,74	7,11	99,85	$\text{Au}_2\text{Na}_{1,315}$	10,40
8	$1000^{\circ}$ (1 Atm. Argon)	98,62	1,33	99,95	$\text{Au}_2\text{Na}_{0,231}$	16,58

Durch Lösen und Ausfällen mit schwefliger Säure erhaltenes, unterhalb Rotglut getrocknetes Feingoldpulver (4–8 g), befand sich in einem 10 cm langen Aluminiumoxydschiffchen der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt<sup>3)</sup>, das, wie Abb. 1 in gestrichelter Zeichnung andeutet, zunächst unter dem Einfüllstutzen A des aus Supremaxglas gefertigten Gerätes lag. Das Schiffchen ruhte in einem Schuh aus Nickelblech, der auf der Unterseite mit einem aufgenieteten Eisenblech besohlt war und so elektromagnetisch von außen her an jede gewünschte Stelle des Supremaxrohres gebracht werden

<sup>1)</sup> Je etwa 4 g Gold.

<sup>2)</sup> 8 g Gold.

<sup>3)</sup> Diese Schiffchen werden unter den Versuchsbedingungen von dem Alkalimetall nicht angegriffen; aber sie nehmen etwas Metall auf, worauf beim Reinigen (Behandeln mit Säure, Spülen, Trocknen im Trockenschranke, Ausglühen) zu achten ist.



konnte. Das Gerät wurde mit Argon gefüllt, das benötigte Alkalimetall durch den Stutzen *A* eingeführt und der Stutzen mit Schliffklappe *B* verschlossen. Man brachte dann das Schiffchen in den in der Abbildung links gezeichneten Teil des Supremaxrohres und erhitze („schmorte“) in einem übergeschobenen elektrischen Ofen das Gold mit dem Alkalimetall zunächst einige Stunden bei etwa 250°. Im Falle des Natriums konnte dies unter Hochvakuum geschehen; Kalium hätte sich bereits zu verflüchtigen begonnen und man mußte dieses unter Argon schmoren. Es ist bei dieser Vorbehandlung nicht nötig, einen allzu großen Alkaliüberschuß zu wählen; auch bei kleinen

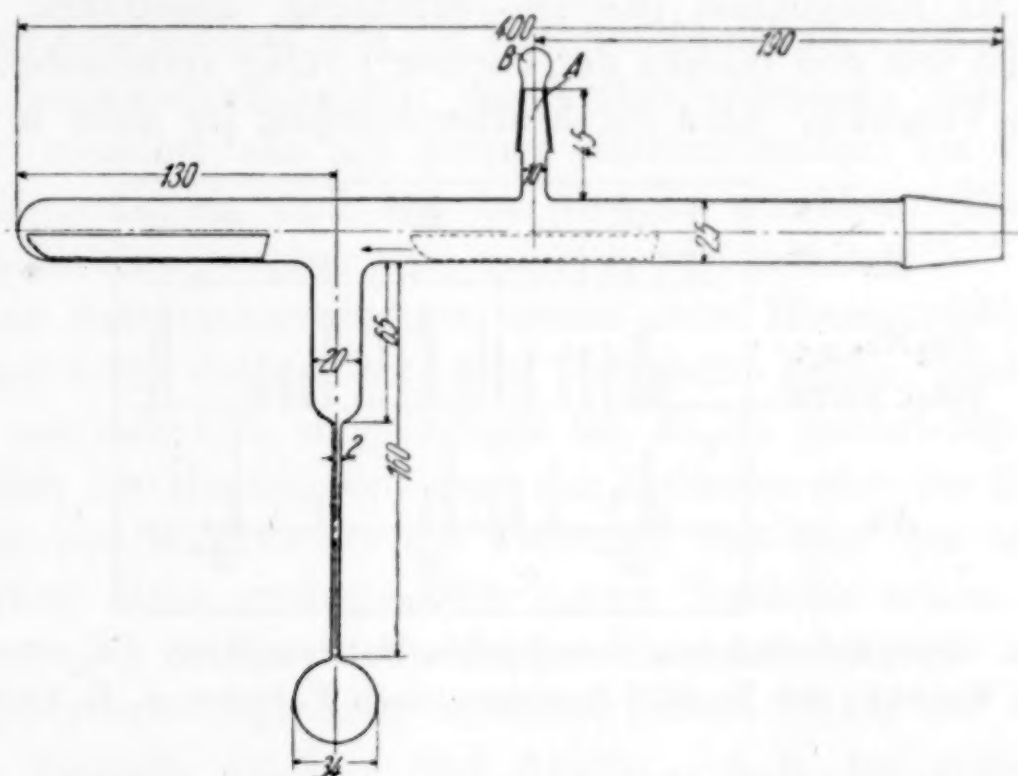


Abb. 1. Gerät zur Darstellung von Alkalimetall-Goldverbindungen

Überschüssen reagiert das Gold vollständig durch; nur braucht man dann erheblich längere Zeit (beispielsweise für 8 g Gold und 8 g Natrium 5 Stunden). Schließlich wurde der nicht in Reaktion getretene Alkaliüberschuß unter Hochvakuum ( $10^{-2}$  bis  $10^{-3}$  mm Hg) abdestilliert und in einer Erweiterung oder in der am unteren Rohrstutzen angebrachten Kugel gesammelt. Man kann das Ende der Destillation sehr gut daran erkennen, daß sich an den kälteren Stellen des Rohres kein Metallbeschlag mehr ausbildet.

Das Abdestillieren erfolgte für Natrium bei einer von 300° bis schließlich auf 420—460° gesteigerten Temperatur in den in Tabelle 1 angegebenen Zeiten. Der Analyse der Präparate ging im allgemeinen eine Dichtebestimmung voraus. Die Einwaage war somit zunächst von dem als pyknometrische Sperrflüssigkeit benutzten Petroleum durchfeuchtet. Von halbverdünnter Salpetersäure oder starker Salz-

säure wurden die Präparate, sofern sie kein freies Natrium mehr enthielten, nur langsam angegriffen; die Lösung wurde daher mit Königswasser vorgenommen, Gold wurde aus einer nicht zu verdünnten (100–150 cm<sup>3</sup>), ganz schwach salzsauren Lösung mit schwefeliger Säure gefällt und durch 1/2-stündiges Verweilen bei Wasserbadtemperatur zum Absetzen gebracht. Natrium wurde aus dem Filtrate als Sulfat bestimmt.

Die Gold-Natriumverbindung kennzeichnet sich wie folgt:

1. Die Farbe ist hell messinggelb, d. h. heller als die reinen Goldes.

2. Das Röntgenbild (Kobalt<sub>K</sub>-Strahlung, ungefiltert, Präparat Nr. 28) ist von den Bildern der Partner<sup>1)</sup> völlig verschieden. Abb. 2 gibt den Vergleich. Eine Strukturbestimmung lag nicht in unserem

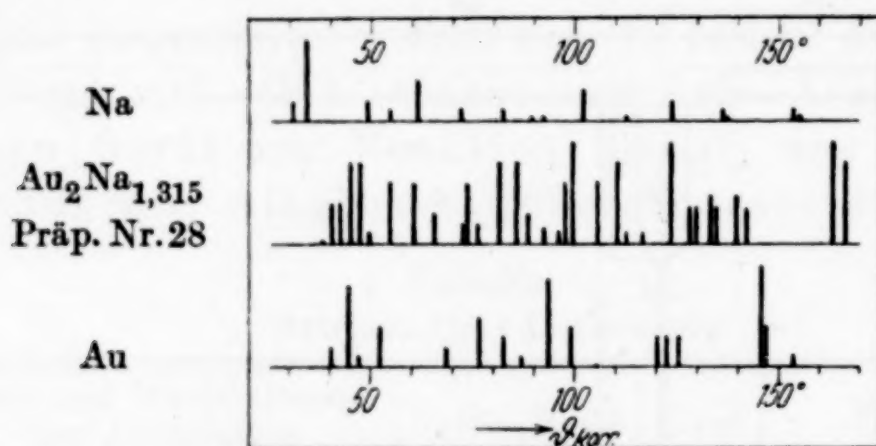


Abb. 2. DEBYE-Aufnahmen zum System Natrium/Gold. Co<sub>K</sub>-Strahlung (FR. WEIBKE; das Na-Bild berechnet nach F. SIMON u. E. VOHSEN)

Arbeitsplan; eine solche ist von W. HAUCKE (vgl. S. 297, Anm. 2) vorgenommen worden. Der Stoff kristallisiert kubisch im Cu<sub>2</sub>Mg-Typ mit 24 Atomen im Elementarbereich;  $a = 7,79 \text{ \AA}$ . Das in Abb. 2 wiedergegebene Bild ist damit im Einklang und führt zu demselben Werte der Gitterkonstanten.

3. Die Verbindung ist weitgehend luftbeständig: eine 48 Stunden auf einem Uhrglase offen aufbewahrte Probe war gewichtskonstant und äußerlich unverändert; erst nach langer Zeit werden die Präparate feucht. Die Verbindung ist spröde; sie ließ sich mit einem Spatel aus dem Schiffchen, in dem sie dargestellt war, leicht entfernen.

4. Über die thermische Beständigkeit lassen sich, obwohl eine systematische Untersuchung der Tensionen fehlt, folgende Angaben machen: Proben mit 1,636 g des Präparates Nr. 28, Au<sub>2</sub>Na<sub>1,315</sub> verloren

<sup>1)</sup> Die Alkalimetallbilder wurden berechnet nach F. SIMON u. E. VOHSEN, Z. phys. Chem. 133 (1928), 175.



bei je  $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen unter vergleichbaren Bedingungen im Hochvakuum von  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  mm in den nachstehenden Temperaturgebieten folgende Anzahl Milligramm Natrium durch Verdunstung:

	$t^{\circ}$	
Natriumüberschuß über $\text{Na}_{1,315}$ . . . .	bis 460	> 200 mg/ $\frac{1}{2}$ Std.
Natriumgehalt der Verbindungsphase .	480 bis 600	etwa 3—4 mg/ $\frac{1}{2}$ Std.
Natriumgehalt der Verbindungsphase .	600 bis 700	etwa 5—30 mg/ $\frac{1}{2}$ Std.

Beim Schmelzen unter strömendem Argon ( $t \sim 1000^{\circ}$ , d. h.  $\sim 10^{\circ}$  über dem Schmelzpunkte) hinterblieb ein Goldregulus, der aber (Tabelle 1, Nr. 8) noch 1,33% Natrium<sup>1)</sup> entsprechend der Zusammensetzung  $\text{Au}_2\text{Na}_{0,231}$  festhielt.

Somit kennzeichnet sich der Natriumüberschuß durch eine große Verdampfungsgeschwindigkeit; die Verbindungsphase besitzt oberhalb  $460^{\circ}$  zunächst eine nur geringe Natriumtension; die Verdampfungsgeschwindigkeit wird erst bei Rotglut erheblich. Die letzten Reste an Natrium werden aber ziemlich fest gehalten.

5. Die Natriumdiauridphase besitzt einen Homogenitätsbereich, die Formel sollte daher nicht ohne Vorbehalt  $\text{Au}_2\text{Na}$ , sondern, wie dies von uns mehrfach vorgeschlagen ist,  $\overline{\text{Au}_2\text{Na}}$  geschrieben werden. Hinsichtlich der Mischbarkeit nach der Goldseite gibt das Zustandsdiagramm von MATHEWSON die Auskunft, daß hier eine erhebliche Mischbarkeit nicht vorliegt. Wie unsere Versuche zeigen, vermag indessen  $\text{Au}_2\text{Na}$  nennenswerte Mengen Natriums homogen zu lösen. Die Phasengrenze liegt nach den analytischen Daten der Tabelle 1 bei den Formeln  $\text{Au}_2\text{Na}_{1,2}$  und  $\text{Au}_2\text{Na}_{1,3}$ , d. h. bei etwa 38 bis 40 Atom-% Natrium. Diese für die hohe Temperatur der Erreichung dieser Phasengrenzen im Abbaugesuche ermittelten Näherungswerte sind durchaus vereinbar mit der von W. HAUCKE röntgenographisch gefundenen Phasengrenze mit über 42 Atom-% Na; als untere Phasengrenze gibt HAUCKE 32 Atom-% Na an; d. h. es findet sich eine weitgehende Näherung an die Formel  $\text{Au}_2\text{Na}$ .

Über die raumchemische Charakterisierung der Natriumdiauridphase wird in der nachfolgenden Abhandlung gemeinsam mit der Raumchemie der Kalium- und Rubidiumauride berichtet.

Die in Tabelle 1 mitgeteilten Dichten sind nach dem Petroleumverfahren pyknometrisch gemessen worden.

## II. Kalium-Goldverbindungen

Über Kalium-Goldverbindungen war bisher nichts bekannt. HEYCOCK und NEVILLE bestimmten die Schmelzpunktserniedrigung

<sup>1)</sup> In einem anderen Versuche blieben nur 0,3% Na zurück.

vom Kalium durch Goldzusatz<sup>1)</sup>, ANDREWS<sup>2)</sup> stellte eine Goldlegierung mit 0,1% Kalium her; das Schliffbild zeigte eine merkliche Korngrenzenaufweitung; das spricht dafür, daß sich Kalium in Gold nicht nennenswert löst.

Unsere Untersuchung brachte eine Überraschung: Es fanden sich zwei Kalium-Goldverbindungen, ein Kaliumdiaurid und ein Kaliumtetraaurid; die erste ist violett, die zweite olivgrün; beiden fehlt ein ausgesprochen metallischer Glanz; sie können kaum als Legierungen im zünftigen Sinne, sondern eher als halbmetallische Verbindungen angesprochen werden; bei der ausgesprochen metallischen Natur der Partner und nach den Erfahrungen beim Natrium war das nicht zu erwarten.

In Vorversuchen, die N. BRINCKERT u. O. HANNEBOHN im hiesigen Institute ausgeführt haben, waren zu Orientierungszwecken einige Punkte des Zustandsdiagrammes auf der kaliumreichen Seite ermittelt worden; sie lassen auf ein Eutektikum mit etwa 3 Atom-% Au und eine eutektische Temperatur von etwa 58–59° schließen. Legierungen mit mehr als 40 Atom-% Gold lassen sich unter Atmosphärendruck schwierig schmelzen, weil das Kalium bei den benötigten Temperaturen zu schnell verdampft. Das Zustandsdiagramm wurde daher nicht weiter verfolgt. Bei der Extraktion goldarmer Kaliumlegierungen mit Alkohol-Benzolgemischen hinterblieben nadlig-kristallinische Massen, die sich aber ebensowenig wie beim Natrium mit Sicherheit analysenrein herstellen ließen.

Zur Herstellung der Kaliumauride ging man von alkalimetallreichen Präparaten aus und entfernte den Kaliumüberschuß durch Destillation. Das Kalium wurde vor der Benutzung durch eine einmalige Hochvakuumdestillation in dem für die Herstellung von Rubidium und Cäsium bei W. BILTZ, FR. WEIBKE und H. EGGERS<sup>3)</sup> beschriebenen Geräte gereinigt. Eine erste Versuchsreihe ging von kaliumreichen (Gewichtsverhältnis K: Au etwa 1:1) Legierungen aus, die unter Argon in Supremaxglastiegeln erschmolzen waren; weil sich die Reguli vom Glase schlecht lösen ließen, brachte man die Tiegel mit Inhalt in das Destillationsgerät (Abb. 1) und beseitigte den Kaliumüberschuß im Hochvakuum bei etwa 320° (Tabelle 2, Nr. 14). Da man aber in den durch das Alkalimetall angegriffenen Glastiegeln die Substanz bei der Destillation nicht beobachten konnte, die Farbänderungen beim Kaliumabbau indessen entscheidend waren, ging man für alle folgenden Versuche so vor, wie

<sup>1)</sup> C. TH. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE, Journ. chem. Soc. 55 (1889), 676.

<sup>2)</sup> TH. ANDREWS, Engineering 66 (1898), 541.

<sup>3)</sup> W. BILTZ, FR. WEIBKE u. H. EGGERS, Z. anorg. u. allg. Chem. 219 (1934), 120.



Tabelle 2  
Kalium-Gold-Verbindungen

Nr.	Zeit u. Maximaltemp. der Destillation	% Au	% K	% $\Sigma$	Formel	$d_{25^\circ/4}$	Farbe
25	etwa 40 Std.; 310°	95,20	4,93	100,13	$\text{Au}_2\text{K}_{0,522}$	12,73	grün
22	5 Std.; 330°	94,75	5,09	99,84	$\text{Au}_2\text{K}_{0,542}$	12,4	grün
14	3½ Std.; 320°	90,71	aus d. Diff.		$\text{Au}_2\text{K}_{1,033}$	10,00	grün u. violett
23	1 Std.; 310°	89,65	10,47	100,12	$\text{Au}_2\text{K}_{1,178}$	9,21	violett
26	4½ Std.; 310°	88,88	10,98	99,86	$\text{Au}_2\text{K}_{1,246}$	9,38	violett
27	10 Std.; 310°	88,51	11,27	99,78	$\text{Au}_2\text{K}_{1,284}$	—	violett

das beim Natrium beschrieben ist: man synthetisierte die Legierungen in einem Aluminiumoxydschiffchen unter Argon und destillierte ohne den Apparat zu öffnen den Kaliumüberschuß unter häufiger Beobachtung des Aussehens des Präparates ab. Beim Feindestillieren des Kaliums war das Metall in einer als Vorlage dienenden Glaskugel gesammelt worden. Den Stiel dieser Glaskugel steckte man geöffnet in den oberen Einfüllstutzen A des Gerätes, Abb. 1; die Abdichtung zwischen Einfüllstutzen und Stiel wurde durch ein Stückchen Gummischlauch besorgt; das Kalium ließ sich leicht durch den Stiel in das Schiffchen mit dem Golde herunterschmelzen. Das Mengenverhältnis wurde so eingerichtet, daß auf 1—3 g Gold etwa 1 g Kalium kam. Das Schmoren mußte wegen der Leichtflüchtigkeit des Kaliums unter Argon erfolgen; man füllte — wegen der durch das Erwärmen eintretenden Druckerhöhung — das Gerät nicht bis zu einer vollen Atmosphäre mit Argon und schmorte bis zu 12 Stunden bei 250°. Das Gold wurde dabei vollständig aufgezehrt und das Ende der Umsetzung war sehr gut zu erkennen.

Der Goldüberschuß wurde dann im Hochvakuum bei 310° entfernt (vgl. die Angaben in Tabelle 2). Sobald die Hauptmenge Kalium entfernt war, traten deutlich kristalline Nadeln auf; sie waren zuerst silberglänzend von noch oberflächlich anhaftendem metallischen Kalium, wurden aber sehr bald mattgoldig; diese Farbe ging in ein Dunkelstahlblau über, aus dem sich nach weiterer Erhitzung langsam das Violett der  $\text{Au}_2\text{K}$ -Phase herausbildete. Die quantitative Bildung dieses Stoffes galt dann als abgeschlossen, wenn er sich an der heißesten Stelle im Schiffchen eben nach Grün zu verfärben begann.

Erhitzte man bei 310° wesentlich länger oder steigerte man die Temperatur kürzere Zeit hindurch auf 320—330° (vgl. Tabelle 2), so erhielt man die einheitlich grüne  $\text{Au}_4\text{K}$ -Phase. Die Übergänge

zwischen den beiden Phasen waren sehr scharf und gut zu erkennen. Die Beständigkeitsgebiete der Verbindungen sind eng; ein Überschreiten der Darstellungsbedingungen führt leicht zu metallischem Golde. Ohne die typischen Farberscheinungen wäre es schwerlich möglich gewesen, auf dem betretenen Wege die genannten Verbindungen zu erfassen.

Zur analytischen Betriebskontrolle kann man sich der Wägung des Schiffchens bedienen; natürlich muß man insbesondere, wenn das Präparat noch kaliumreich ist, mit Vorsicht verfahren und das Schiffchen schnell in ein mit Argon gefülltes Wägegglas überführen. Bei hinreichender Übung sind solche Bestimmungen aber recht genau. Zur vollständigen Analyse verfuhr man, wie beim Natriumaurid angedeutet; das Kaliumsulfat wurde vor der Auswaage mit reinstem Ammoniumcarbonat abgeraucht und im elektrischen Ofen bei  $550^{\circ}$  zur Gewichtskonstanz gebracht. Die Kalium-Goldverbindungen sind gekennzeichnet wie folgt:

1. Die Farbe von  $\text{Au}_2\text{K}$  ist violett; vielleicht kann das Aussehen der nadeligen unter Umständen ziemlich großen Kristallite am einfachsten als permanganatähnlich beschrieben werden. Nach einer Privatäußerung von Herrn Dr. J. SPANNER (Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt Frankfurt am Main) ist das Aussehen unserer Präparate dem einer Gold-Aluminiumlegierung  $\text{AuAl}_2$ , sehr verwandt; diese Legierung wird als „Blaugold“ in der Schmuckindustrie benutzt. Die Purpurfarbe von  $\text{AuAl}_2$  wird bereits von den Entdeckern der Verbindung, HEYCOCK und NEVILLE<sup>1)</sup>, beschrieben; sie machen darauf aufmerksam, wie merkwürdig es sei, daß goldreichere Legierungen weiß sind.  $\text{Au}_4\text{K}$  erscheint in feineren Nadeln und olivgrün. Diese Farben sind nicht Anlauffarben, sondern Körperfarben. Abgesehen von dem Verhalten beim Zerkleinern wird dies durch die Zuordnung von Farbe und Zusammensetzung erwiesen.

2. Die Röntgenbilder Abb. 3 zeigen nach Lage und Intensität der Linien, daß die Strukturen beider Verbindungen unter sich und von den Strukturen der Elemente verschieden sind. Die Individualität der Verbindungen ist damit gesichert.

3. Das grüne Präparat ist weitgehend luftunempfindlich; das kaliumreichere violette Präparat wird etwas angegriffen, doch nicht in dem Maße, daß die Handhabung, etwa beim Umfüllen zur Dichtebestimmung, erhebliche Schwierigkeiten machte. Präparate, die einen Überschuß an freiem Kalium enthalten, sind sehr empfindlich und

<sup>1)</sup> C. TH. HEYCOCK u. E. H. NEVILLE, Phil. Trans. Roy. Soc. 194 (1900), 228.



reagierten auch mit der Sperrflüssigkeit im Pyknometer; es schieden sich am Petroleum hellbraune Flocken ab. Beide Verbindungen sind spröde.

4. Die thermische Beständigkeit beider Verbindungen ist nicht sehr verschieden; man erhält die Präparate, wie gesagt, am einfachsten bei gleicher Temperatur hintereinander. Die geeignete Temperatur liegt bei gleichem Vakuum ( $10^{-2}$ – $10^{-3}$  mm Hg) etwa  $150^{\circ}$  tiefer als beim Natrium, d. h. bei  $310^{\circ}$  statt bei etwa  $460^{\circ}$ , ungefähr im Einklang mit der Tensionsdifferenz der beiden freien Alkalimetalle ( $\text{Sdp.}_{\text{Na}} \sim 890^{\circ}$ ;  $\text{Sdp.}_{\text{K}} \sim 765^{\circ}$ ).

Unterhalb  $310^{\circ}$  verlor ein Präparat mit Kaliumüberschuß in 30 Minuten je etwa 100 mg Gewicht; das erhaltene violette Präparat verlor zwischen  $320$  und etwa  $500^{\circ}$  bei fortschreitender Verfärbung

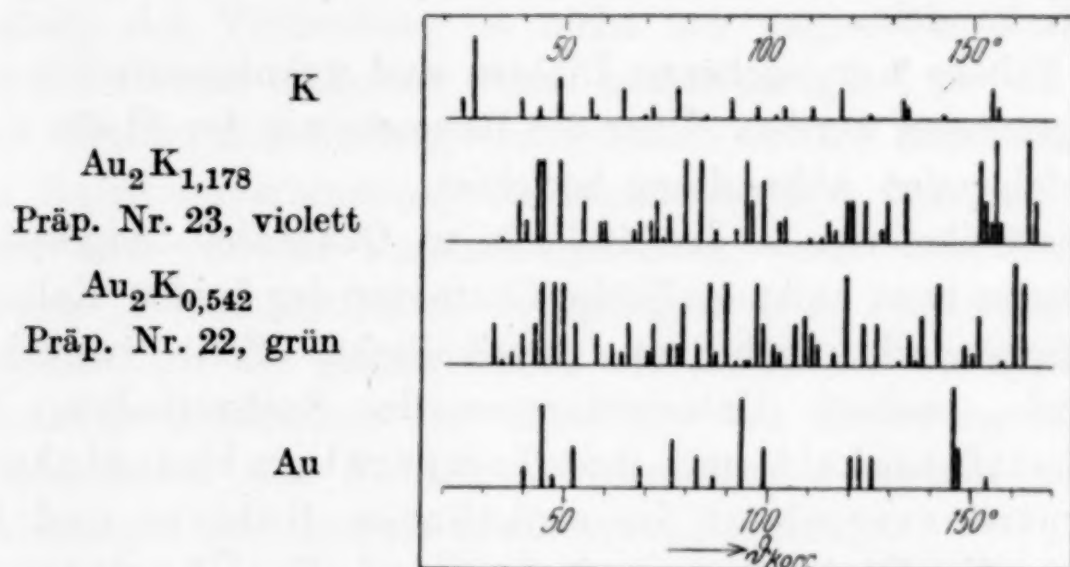


Abb. 3. DEBYE-Aufnahmen zum System Kalium/Gold.  $\text{Co}_K$ -Strahlung (FR. WEIBKE; das K-Bild berechnet nach F. SIMON u. E. VOHSEN)

nach grün und goldfarbig in 30 Minuten je etwa 10 mg. Die letzten Reste Alkalimetall werden auch hier ziemlich fest gehalten; bei  $740^{\circ}$  waren in dem Präparate  $\text{Au}_2\text{K}_{1,284}$  (Tabelle 2, Nr. 27) mit ursprünglich 11,27% K noch 1,24% K zurückgeblieben. Das Gesamterscheinungsbild ist also wie beim Natrium/Gold; nur liegen die Temperaturen niedriger und die Zersetzungsgeschwindigkeit der Kaliumauride scheint etwas größer. Thermische oder tensimetrische Abbaustufen der beiden Verbindungen ließen sich nicht erkennen und sie waren auch bei dem vorläufigen Verzicht auf exakte Vorrichtungen für eine Tensionsanalyse nicht zu erwarten.

5. Ein aus dem violetten Kaliumdiaurid Nr. 27 erhaltenes grünes Tetraaurid wurde bei  $690^{\circ}$  im Hochvakuum so weit abgebaut, daß es zu etwa drei Vierteln goldig geworden war; es wurde durch Einwerfen in Petroleum abgeschreckt und unmittelbar danach

röntgenographisch aufgenommen. Das Bild ergab Goldlinien, die gegenüber den normalen des Goldes innerhalb der Meßfehler ( $\pm 0,1$  mm) nicht verschoben waren. Hieraus kann geschlossen werden, daß Kalium in Gold auch bei höherer Temperatur nicht oder nur sehr wenig löslich ist.

6. Über die Grenzen der beiden Auridphasen kann einstweilen ausgesagt werden, daß die  $\overline{\text{Au}_2\text{K}}$ -Phase wahrscheinlich einen Homogenitätsbereich besitzt, der nach der Kaliumseite, ähnlich wie wir das beim Natriumaurid fanden, merklich erweitert, also (vgl. die Formeln der Tabelle 2) entsprechend kaliumreicher ist, als die Formel  $\text{Au}_2\text{K}$  es verlangt. Auch die Grenzformel des Kaliumtetraaurids entspricht nicht genau der Zusammensetzung  $\text{Au}_2\text{K}_{0,5}$ ; auch hier dürfte es sich um ein, vielleicht aber engeres Homogenitätsgebiet  $\overline{\text{Au}_4\text{K}}$  handeln.

Die in Tabelle 2 angegebenen Dichten sind pyknometrisch unter Petroleum gemessen worden. Über die Raumchemie der Stoffe wird in der nachfolgenden Abhandlung berichtet.

Der einstweilen nur an den äußerlichen Qualitäten festgestellte nichtmetallische bzw. halbmimetallische Charakter der beiden Kaliumauride verlangt, wie auch von physikalischer Seite besonders betont wurde, weitere Untersuchungen des Sachverhaltes. Es wäre die Leitfähigkeit und ihre Temperaturabhängigkeit, das Absorptionsvermögen im sichtbaren Gebiete und im Ultraroten, die Elektronenemission und die Überführung im Gleichstromfeld zu messen. Möglicherweise sind diese Präparate auch katalytisch ausgezeichnet. Die gleiche Problemstellung betrifft auch das in der folgenden Mitteilung beschriebene dunkelgrüne Rubidiumdiaurid.

**Hannover**, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

**Göttingen**, Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. April 1937.



**Beiträge zur systematischen Verwandtschaftslehre. 73.<sup>1)</sup>**

**Über das Vereinigungsvermögen von Rubidium und Gold**

VON HANS-JOACHIM EHRHORN, FRIEDRICH WEIBKE  
und WILHELM BILTZ<sup>2)</sup>

Mit einer Abbildung im Text

Rubidium bildet mit Gold ein dunkelgrünes Rubidium-diaurid,  $\text{Au}_2\text{Rb}$ . Literatur hierüber liegt nicht vor. Die Herstellung der Verbindung ist nicht nur wegen der Empfindlichkeit des Rubidiums technisch etwas anspruchsvoller, als die der Auride von Natrium und Kalium, sondern auch weil die Existenzbedingungen der Rubidiumverbindung offenbar noch enger begrenzt sind als die jener und weil der Verbindungsbildung beim Rubidium ein eigenartiger „Zwischenzustand“ vorgelagert ist. Die Arbeitsweise, die grundsätzlich die gleiche blieb, wie sie in der vorangehenden Abhandlung beschrieben ist: Synthese der Legierung unter Argon, Abdestillieren des Rubidiumüberschusses — wurde durch einige Änderungen des Gerätes etwas vervollkommenet.

Zur Erhitzung diente ein elektrischer Ofen mit einer Kupferblockeinlage, der auf 10 cm Länge die Temperatur innerhalb 1–2° konstant hielt; das Thermoelement lag in einem Längsschlitz des Blockes. Der in Abb. 1 der vorangehenden Abhandlung links gezeichnete Teil des Supremaxglasrohres war nicht 130, sondern 200 mm lang; man hatte damit beim Zurückschieben des Ofens ein längeres Stück freier Glasfläche und konnte beobachten, ob sich daselbst beim Abdestillieren des Rubidiums noch Metall abschied. Der Stiel des Kölbchens für Rubidium war in den Einfüllstutzen des Reaktionsrohres eingeschliffen, so daß eine Gummidichtung wegfiel.

Das Gold wurde in der feinverteilten Form verwendet, wie man es durch Fällen mit schwefliger Säure und Trocknen bei einer 500° nicht übersteigenden Temperatur erhält. Das metallische Rubidium wurde nach L. HACKSPILL aus Rubidiumchlorid und Calcium dargestellt und gereinigt ganz in der Weise, wie es ausführlich bei W. BILTZ, FR. WEIBKE und H. EGGERS<sup>3)</sup> beschrieben ist.

<sup>1)</sup> Beitrag 72 vgl. die vorangehende Abhandlung.

<sup>2)</sup> Ausführlichere Angaben finden sich in der von W. BILTZ und FR. WEIBKE geleiteten Diplomarbeit des an erster Stelle genannten Verfassers, Hannover 1937.

<sup>3)</sup> W. BILTZ, FR. WEIBKE u. H. EGGERS, Z. anorg. u. allg. Chem. 219 (1934), 120.

In dem Aluminiumoxydschiffchen des Reaktionsgerätes wurden je etwa 2,5—5 g Gold mit 2—3 g Rubidium zur Umsetzung gebracht. Beim Abdestillieren des Rubidiumüberschusses hinterbleibt zunächst ein grauschwarzes Präparat, das wir wegen seines Aussehens im Sprachgebrauche bei der Arbeit schlechtweg als „Koks“ zu bezeichnen uns gewöhnt hatten. Dies Präparat, das wechselnde Mengen Rubidiums (etwa 24—35%) enthält, besitzt, wie nachstehend belegt werden wird, weder die Eigenschaften eines einfachen Gemisches der beiden Metalle, noch ließ sich darin die Existenz einer bestimmten Verbindung entdecken. Manches spricht dafür, daß man es hier mit einer „Mischphase in einem Zwischenzustand“ zu tun hat, wie solche insbesondere durch die umfassenden Arbeiten HÜTTIG's<sup>1)</sup> über die Vorstufen bei Reaktionen zwischen festen Körpern bekannt geworden sind. Bei weiterem Entzug von Rubidiummetall und ansteigender Temperatur geht die schwarze Mischphase in eine einheitliche, dunkelgrüne Verbindung, das Rubidiumdiaurid, über.

Die Darstellung der Verbindung erfordert Übung. Die folgenden Angaben sollen als Anhaltspunkte dienen. Wir unterscheiden drei Arbeitsabschnitte:

Im ersten Abschnitt wird die Rubidium-Goldmischung bei 200—220° „geschmort“; bis zum Verschwinden des freien Goldes wurden etwa 12—18 Stunden gebraucht. Das Reaktionsgefäß war dabei mit Argon von 720 mm Druck gefüllt.

Der zweite Abschnitt gilt dem Beseitigen der Hauptmenge des Rubidiumüberschusses. Man verfährt dazu bei 150—200°, aber im Hochvakuum. Die Dauer dieses Abschnittes war sehr verschieden; man wird mit 5 Stunden, aber auch mit sehr viel längeren Zeiten rechnen müssen. Das Produkt dieses Arbeitsabschnittes ist die schwarze Mischphase.

Der dritte Arbeitsabschnitt betrifft die Überführung der schwarzen Mischphase in die dunkelgrüne Verbindung. Am sichersten fanden wir es, das Gerät dabei mit Argon von 10 mm Druck zu füllen und uns durch gelegentliche Wägungen des Fortschreitens der Rubidiumentfernung zu vergewissern. Dazu wird der erkaltete Apparat mit Argon gefüllt und das Schiffchen in ein mit Argon gefülltes Wägegglas gebracht. Abgebaut wurde zunächst bei 250—300° (10—20 Stunden). Der Rubidiumgehalt der schwarzen Mischphase, der zu Beginn dieses Arbeitsabschnittes noch bis zu einigen 30%

<sup>1)</sup> G. F. HÜTTIG, Angew. Chem. 49 (1936), 882.



betragen hatte, sinkt dabei auf 24—28%; das Präparat ist aber noch sehr luftempfindlich, weshalb bei diesen Kontrollen durch Wägung große Vorsicht vonnöten ist. Das Aussehen des Präparates geht über „naßglänzend“ in „mattschwarz“ über. Zur endgültigen Erreichung der Verbindung ist es nützlich, ein von abdestilliertem Rubidium befreites, neu gereinigtes Gerät zu verwenden, damit man die Ausbildung eines neuen Rubidiumspiegels gut verfolgen kann, und mit mäßig großen Substanzmengen zu arbeiten. Man teilt also zweckmäßig die schwarze Mischphase und verarbeitet je etwa die Hälfte in einem entsprechend kleineren Schiffchen. Die Temperaturen, die hier bei dem Arbeitsdrucke von 10 mm Argon verwendet wurden, lagen zwischen 330 und 385°; die Versuchsdauer war sehr verschieden; man kann vielleicht mit 8 Stunden Zeitaufwand rechnen. Wesentlich ist, daß man in dieser Darstellungsperiode die hier nur noch geringe bzw. fast unmerklich werdende Destillationsgeschwindigkeit an der Ausbildung bzw. dem Ausbleiben eines Rubidiumdestillates begutachtet und daß man etwa jede halbe oder volle Stunde die Farbe des Präparates prüft. Die Darstellung ist beendet, wenn ein Abdestillieren von Rubidium aufgehört hat, die Farbe des Präparates rein dunkelgrün geworden ist und die Wägung des Schiffchens einen Rubidiumgehalt von 17—19% ergibt (vgl. Tabelle Nr. XXVb und XXVIc).

Rubidium-Gold-Phasen

Nr.	Farbe	% Rb nach Gew.- Zunahme	Nach Analyse			Formel	$d_{25^{\circ}/4}$
			% Au	% Rb	% $\Sigma$		
XXII	dunkelgrün-braun <sup>1)</sup>	17,1	81,7	17,7	99,4	Au <sub>2</sub> Rb <sub>1,00</sub>	—
XXVb	dunkelgrün-braun	18,4	81,5	18,6	100,1	Au <sub>2</sub> Rb <sub>1,054</sub>	9,47
XXVIc	dunkelgrün	18,3	81,4	18,8	100,2	Au <sub>2</sub> Rb <sub>1,066</sub>	9,36
XXIXb	hellgrüne Kristalle + Gold <sup>2)</sup>	—	92,2	7,5	99,7	„Au <sub>2</sub> Rb <sub>0,376</sub> “	13,58
XXVIa						„Au <sub>2</sub> Rb <sub>1,470</sub> “	8,345
XXXIc						„Au <sub>2</sub> Rb <sub>1,690</sub> “	7,88
XXXIIa						„Au <sub>2</sub> Rb <sub>1,41</sub> “	—

Wir nahmen den Abbau im dritten Arbeitsabschnitte gelegentlich auch im Hochvakuum vor; man gelangt dann bei etwa 300 bis 340° verhältnismäßig schnell zu einem Endpräparat; aber es ist nicht sicher, daß man dabei immer die richtige Zusammensetzung trifft; bei Nr. XXII der Tabelle war das genau der Fall; sehr leicht

<sup>1)</sup> Im Hochvakuum dargestellt.  
<sup>2)</sup> Unter ~1 Atmosphäre Argon dargestellt.

überschreitet man das Existenzgebiet der Verbindung und gelangt neben dieser zu freiem Golde. Einmal wurde ein Abbau der schwarzen Mischphase bei 700 mm Argondruck und einer bis etwa 550° gesteigerten Temperatur vorgenommen (Nr. XXIX b). Die Destillation ging langsam vonstatten. Wir brauchten 60 Stunden; das Präparat enthielt schon reichlich freies Gold; aber der als Verbindung verbliebene Teil war bei der hohen Temperatur in deutlichen, hellgrün glitzernden Kriställchen ausgebildet worden.

Zur Analyse verfuhr man, wie bei den Kaliumauriden. Das Rubidiumsulfat wurde mit reinstem Ammoniumcarbonat abgeraucht und bei 600° zu konstantem Gewicht gebracht. Die Dichtebestimmungen wurden unter Petroleum vorgenommen; Präparate mit einem Überschusse freien Rubidiums erwiesen sich als gegen Petroleum nicht völlig unempfindlich. Für die entscheidenden Messungen kamen solche Präparate aber nicht in Betracht. Die Röntgenaufnahmen wurden mit ungefilterter Kobalt-K-Strahlung gemacht; die normale Expositionszeit betrug 3 Stunden.

Das Rubidiumdiaurid ist gekennzeichnet wie folgt:

1. Die Farbe des feinpulverigen Präparates, wie es normalerweise anfällt, ist wesentlich dunkler grün als die des  $\text{Au}_4\text{K}$ . Der lichtgrüne Glanz größerer Kristalle ist bereits erwähnt worden. Die Kristalle sind spröde.

2. Das Röntgenbild ist von den Bildern der Partner (vgl. Abbildung) grundsätzlich verschieden. Es liegt unzweifelhaft ein Stoff mit eigenem Gitter vor. Die Röntgenbilder von  $\text{Au}_2\text{Rb}$  und  $\text{Au}_2\text{K}$  zeigen keine auffällige Ähnlichkeit. Ein durch Abbau von  $\text{Au}_2\text{Rb}$  entstandenes gelbbraunes Präparat der Zusammensetzung „ $\text{Au}_2\text{Rb}_{0,6}$ “ zeigte bereits sehr stark die Linien reinen Goldes und daneben noch solche (in der Abbildung mit einem Pfeil bezeichnete) des Rubidiumaurids. Das Präparat ist also eine Mischung von Gold mit der Verbindung.

3. Die Luftbeständigkeit des Rubidiumaurids ist geringer als die von  $\text{Au}_4\text{K}$ . Immerhin ist sie so groß, daß man das Präparat bei den Dichtebestimmungen und der Herstellung der Röntgenproben unschwer handhaben kann. In schroffem Gegensatz dazu steht die hohe Luftempfindlichkeit der schwarzen Mischphase.

4. Die Analysen der Verbindung entsprechen sehr viel genauer den stöchiometrisch von der Diauridformel  $\text{Au}_2\text{Rb}$  verlangten Verhältniszahlen, als das bei den Diauriden des Natriums und Kaliums der Fall war. Hiernach scheint die Rubidiumdiauridphase kein ausgedehntes Homogenitätsgebiet zu besitzen.



5. Über die thermische Beständigkeit des Rubidiumdiaurids lassen sich genauere Angaben, als in den oben gegebenen Darstellungsvorschriften vorerst nicht machen.

Über die Raumchemie der Verbindung wird in der nachstehenden Abhandlung berichtet.

Über die Natur der schwarzen Mischphase liegen folgende Erfahrungen vor: der Stoff ist kein Mischkristall: Von vornherein erscheint in Anbetracht der sehr verschiedenen Raumbean-

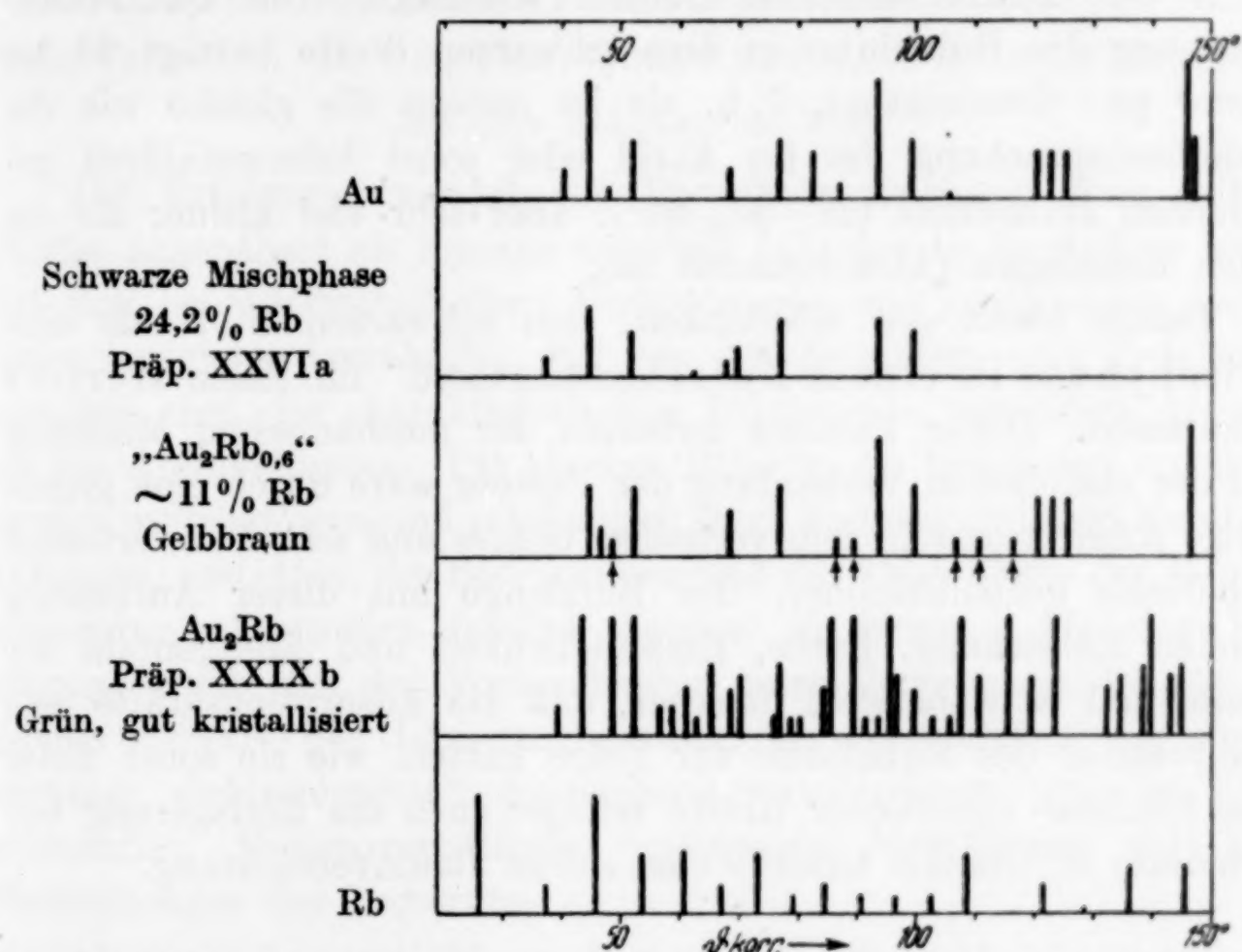


Abb. 1. DEBYE-Aufnahmen zum System Rubidium/Gold.  $\text{Co}_K$ -Strahlung (K. MEISEL; das Rb-Bild berechnet nach F. SIMON u. E. VOHSEN)

spruchung der Gold- und der Rubidiumpartikel eine Mischkristallbildung ausgeschlossen. Das Röntgenbild der Abbildung zeigt neben einer nennenswerten Gesamtschwärzung deutlich die Linien reinen Goldes, und zwar ohne Verschiebung gegenüber der Normallage der Goldlinien. Der Stoff ist sicherlich keine einheitliche Verbindung. Die Analysenwerte wechseln; die Anwesenheit freien Goldes ist durch das Röntgenbild bewiesen; für Anwesenheit feinverteilten unverbundenen Rubidiums spricht die hohe Luftempfindlichkeit des Präparates. Bei kurzer Berührung mit Luft oder auch beim Abbau kurz vor dem Auftreten des grünen Aurides zeigt das Präparat braungoldige Anlauffarben; das würde auf eine oberfläch-

liche Oxydation bzw. Verflüchtigung freien Rubidiums deuten, bei der die Farbe des freien Goldes sichtbar wird; durch Weiterbehandlung verschwindet diese Anlauffarbe wieder. Man könnte vermuten, es läge neben freiem Golde ein schwarzes rubidiumreiches Aurid vor. Aber Röntgenaufnahmen bei verdoppelter Expositionszeit zeigten neben den Goldlinien keine neuen Linien, die etwa einer solchen Verbindung entsprächen. Der Stoff ist aber auch sicher keine einfache Mischung der beiden Elemente. Diese Annahme wird durch den raumchemischen Befund widerlegt. Die Raumbeanspruchung des Rubidiums in dem schwarzen Stoffe beträgt 28 bis  $29 \text{ cm}^3$  pro Grammatom, d. h. sie ist nahezu die gleiche wie die Raumbeanspruchung des im Aurid oder sonst intermetallisch gebundenen Rubidiums ( $29\text{--}30,5 \text{ cm}^3$ ), aber sehr viel kleiner als die freien Rubidiums (Atomvolumen 53).

Damit bleibt die Möglichkeit, den schwarzen Stoff als eine „Mischphase in einem Zwischenzustand“ im Sinne HÜTTIG's aufzufassen. Dieser Zustand zwischen der mechanischen Mischung und der chemischen Verbindung der Partner wäre durch eine gegenseitige Adsorption sehr fein verteilten Goldes und sehr fein verteilten Rubidiums gekennzeichnet. Im Einklange mit dieser Auffassung stünden Entstehung, Farbe, Empfindlichkeit und Röntgenbild der Phase, und es wäre wohl denkbar, daß die Adsorptionskräfte eine Kompression des Rubidiums zur Folge hätten, wie sie sonst unter dem Einflusse chemischer Kräfte erfolgt; auch die Einlagerung von Rubidium in Graphit bewirkt eine solche Raumverdichtung.

**Hannover**, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

**Göttingen**, Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. April 1937.



## Über die raumchemische Kompression von Natrium, Kalium und Rubidium durch Vereinigung mit Gold

Von WILHELM BILTZ und FRIEDRICH WEIBKE

Nach Versuchen von UDO Frhr. QUADT und HANS-JOACHIM EHRHORN

Mit einer Abbildung im Text

Die Erfahrung, wonach die Raumbeanspruchung eines festen Stoffes angenähert als Summe einzelner Inkremente darstellbar ist<sup>1)</sup>, hat sich bei intermetallischen Verbindungen und Legierungen vieler Arten ausgiebig bewährt<sup>2)</sup>. Bei den Alkalimetallen und Erdalkalimetallen sind die charakteristischen Inkremente wesentlich kleiner als die Atomvolumina. Die starken Effekte, die bei diesen unedlen, an sich weiträumigen und mechanisch stark komprimierbaren Metallen auftreten, gestatten, die Bedingungen und das Ursächliche der Raum-schwindung besonders deutlich kennen zu lernen. Als eine Bedingung ergab sich das Vorhandensein eines Gegensatzes der metallischen Edelart der Legierungspartner, als Ursächliches die Feldwirkung elektrochemisch hinreichend verschiedener und in hinreichendem Mengenverhältnisse vorliegender Metallionen auf das Elektronengas der Legierung.

Als Versuchsmaterial lagen Dichtemessungen an Legierungen von Natrium mit Zinn, Blei und Cadmium vor, ferner Dichtemessungen an den Alkalimetall-Amalgamen und schließlich röntgenographische Messungen der Raumbeanspruchung von Kalium, Rubidium und Cäsium in Vereinigung mit Graphit. Raumchemisch besonders aufschlußreiche Ergebnisse waren bei Messungen an intermetallischen Verbindungen von Alkalimetallen mit Gold zu erwarten; denn hier wäre die Bedingung: weiträumiges Unedelmetall in Vereinigung mit edlem Partner in extremem Maße erfüllt. In den beiden vorangehenden Abhandlungen ist gezeigt, daß es derartige intermetallische

<sup>1)</sup> WILHELM BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe. Leipzig bei L. Voss, 1934.

<sup>2)</sup> Raumchemie S. 212ff. FR. WEIBKE, Dissertation Hannover 1930.  
W. BILTZ u. FR. WEIBKE, Der besondere Zustand der Materie in gewissen Legierungen, raumchemisch betrachtet, Z. anorg. u. allg. Chem. **223** (1935), 321.

Verbindungen von Gold mit Natrium, Kalium und Rubidium tatsächlich gibt und es sind die Dichten dieser Verbindungen mitgeteilt.

Die raumchemische Auswertung findet sich in den folgenden Tabellen. Die Nummern der Präparate sind dieselben, wie in den

Tabelle 1  
Raumbeanspruchung  
von Natrium, Kalium und Rubidium in Verbindung mit Gold

Nr.	Formel	Molvol.	Molvol. <sup>1)</sup> $T = 0$	Na-Inkrement <sup>2)</sup>	Bemerkungen
5a	$\text{Au}_2\text{Na}_{1,215}$	39,9	39,5	16,2	} <span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">16</span>
6a	$\text{Au}_2\text{Na}_{1,283}$	41,6	41,2	16,7	
28	$\text{Au}_2\text{Na}_{1,315}$	40,8	40,4	15,7	
8	„ $\text{Au}_2\text{Na}_{0,231}$ “	24,1	23,9	~ 17	
				K-Inkrement	
25	$\text{Au}_2\text{K}_{0,522}$	32,5	32,3	24,0	} grün
22	$\text{Au}_2\text{K}_{0,542}$	33,5	33,2	24,7	
14	„ $\text{Au}_2\text{K}_{1,033}$ “	43,5	43,1	22,6	grün und violett
23	$\text{Au}_2\text{K}_{1,178}$	47,8	47,3	23,3	} violett
26	$\text{Au}_2\text{K}_{1,246}$	47,2	46,7	21,6	
				<span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">23</span>	
				Rb-Inkrement	
XXVb	$\text{Au}_2\text{Rb}_{1,054}$	51,2	50,7	29,3	dunkelgrün-braun
XXVIc	$\text{Au}_2\text{Rb}_{1,066}$	51,9	51,4	29,6	dunkelgrün
XXIXb	„ $\text{Au}_2\text{Rb}_{0,376}$ “	31,4	31,1 <sup>3)</sup>	29,5	hellgrün und Gold
XXVIa	„ $\text{Au}_2\text{Rb}_{1,470}$ “	62,3	61,7	28,5	} „schwarze Mischphase“
XXXIc	„ $\text{Au}_2\text{Rb}_{1,690}$ “	68,4	67,7	28,3	
				<span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">29</span>	

vorangehenden Abhandlungen. Als intermetallische Verbindung des Natriums liegt die Phase  $\overline{\text{Au}_2\text{Na}}$  vor; unter Nr. 8 ist ein Präparat angeführt, das diese Verbindung mit einem sehr großen Überschuß freien Goldes enthält. Beim Kalium ist das Volumen der beiden Phasen  $\overline{\text{Au}_4\text{K}}$  und  $\overline{\text{Au}_2\text{K}}$  gemessen, sowie unter Nr. 14 das einer Mischung beider. Beim Rubidium ist  $\text{Au}_2\text{Rb}$  untersucht worden, ferner ein Präparat, das diesen Stoff mit einem großen Überschuß metallischen Goldes ent-

<sup>1)</sup> Zur Extrapolation auf  $T = 0$  wurde das bei  $t = 25^\circ$  gemessene Molvolumen in Anlehnung an die GRÜNEISEN'sche Regel um 1% vermindert.

<sup>2)</sup> Die Raumbeanspruchung für 2 Grammatome Gold in intermetallischer Bindung wurde nach W. BILTZ und FR. WEIBKE mit  $19,8 \text{ cm}^3$  angesetzt; Inkrement  $\text{Au} = 9,9$ .

<sup>3)</sup> Weil ein wesentlicher Teil der Legierung reines Gold ist, wurde als Subtrahendus das Goldinkrement 10,0 gewählt; das Nullpunkts-Atomvolumen von Au ist 10,1; das Inkrement 9,9.



hält (Nr. XXIXb) und die „schwarze Mischphase“, die als Vorstufe vor der Entstehung des Aurides  $\text{Au}_2\text{Rb}$  auftritt und als Adsorptionsverbindung beider Partner betrachtet werden kann. Die Molekularvolumina sind auf die analytisch ermittelten Formeln der Präparate bezogen und auf den Nullpunkt reduziert (vgl. Tabelle 1, Anmerkung 1). Die Raumbeanspruchung des Goldes, als eines Edelmetalles mit nur kleinem Elektronenraum, hatte sich als weitgehend konstant ergeben; das Inkrement wurde mit  $\text{Au} = 9,9$  eingesetzt. Zwecks sicherer Zuordnung von Dichte und Zusammensetzung sind die im Pyknometer gemessenen Präparate sämtlich analysiert und aus diesen Analysen die angegebenen Zusammensetzungen berechnet worden. Die Genauigkeit der Messungen darf nicht überschätzt werden. Es handelt sich um Stoffe, die durch Gasentzug (Wegdestillieren von Alkalimetallüberschuß) aus Bodenkörpern erhalten, also unter Umständen reich an Hohlräumen sind, die nur langsam von der pyknometrischen Sperrflüssigkeit erfüllt werden. Zum Teil sind die Präparate luftempfindlich und zum Teil sehr feinpulvrig<sup>1)</sup>.

Die zeichnerische Zuordnung der Nullpunkträume in Abhängigkeit vom Gehalte an Fremdmetall ist in der Art, wie in der „Raumchemie“ S. 220/221, auf der Abbildung gegeben. Man erhält ein Strahlenbündel, in dessen Scheitelpunkte der Inkrementwert 19,8 für  $\text{Au}_2$  liegt. Die rechnerische Auswertung gibt die Tabelle 1. Wie man sieht, liegen auf der Zeichnung die beobachteten Molekularvolumina nicht weiter von Graden entfernt, als sich in Anbetracht der erreichten Versuchsgenauigkeit erwarten läßt. Die subtraktiv ermittelten Inkremente der Tabelle 1 lassen eine Mittelbildung zu. Hierbei ist Präparat Nr. 8 wegen des sehr kleinen Gehaltes an Alkalimetall und der dadurch bedingten größeren Unsicherheit fortgelassen. Die beiden Verbindungen des Kaliums unterscheiden sich raumchemisch nicht so weit, daß wir den Unterschied für grundsätzlich halten dürfen.

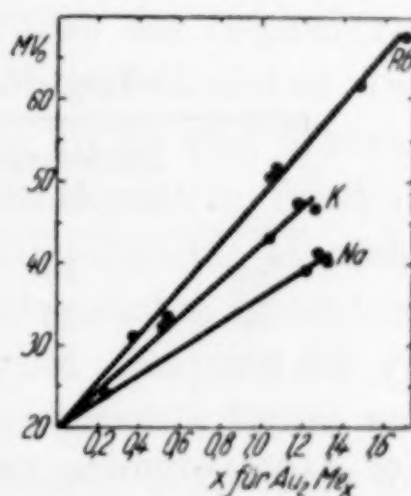


Abb. 1. Molvolumina von Alkalimetall-Auriden in Abhängigkeit vom Alkalimetallgehalte

<sup>1)</sup> Von W. HAUCKE, Naturwiss. 1937, 61, wird die Gitterkonstante der  $\text{Au}_2\text{Na}$ -Phase zu 7,79 Å und die Atomzahl zu 24 angegeben. Über eine Variation der Gitterkonstanten mit dem Natriumgehalt liegen noch keine Angaben vor; rechnet man mit dem genannten Wert und der Formel  $\text{Au}_2\text{Na}$ , so folgt  $\text{MV}_0$  röntgenographisch zu 35,5 und das Na-Inkrement zu 15,7. Das stünde in sehr befriedigender Übereinstimmung mit den pyknometrischen Messungen.

Ebenso werden die Werte für die „schwarze Mischphase“ bei der Mittelbildung miteinbezogen.

Zeichnerisch und rechnerisch folgt also näherungsweise die Raumadditivität der Auride und die Zuständigkeit von Inkrementen, die charakteristisch für die Alkalimetalle, aber weitgehend unabhängig von der quantitativen Zusammensetzung der Phasen sind. Die Kristallstrukturen der meisten Auride sind vorerst unbekannt; sie sind, nach den Röntgenbildern zu urteilen, sicherlich verschieden. In erster Näherung ist dies aber von keinem erkennbaren Einfluß auf die Gültigkeit des Volumsatzes.

Die Rubidiuminkremente aus der „schwarzen Mischphase“ liegen mit 28,5 und 28,3 unter dem Durchschnittswerte für Rubidium 29, aber doch nur sehr wenig, und weitab von dem Volumen des freien Rubidiummetalles 53; hiernach ist diese Phase sicherlich nicht ein grobteiliges mechanisches Gemisch von Rubidium mit Gold (vgl. hierüber in der vorangehenden Abhandlung).

Die Absolutwerte der Neubestimmten Inkremente sind in Tabelle 2 mit den bisher bekannten Inkrementen und den Werten

Tabelle 2  
Vergleich der Inkremente und Atomvolumina

	Inkremente aus Auriden	Inkrementmittel aus Legierungen mit	Atomvolumina
Na	16	Hg, Sn, Pb, Cd: 17,0	22,8
K	23	Hg, Graphit: 25,5	43,4
Rb	29	Hg, Graphit: 30,5	53,1

der Atomvolumina verglichen. Die neuen Inkremente aus den Auriden liegen, wie man sieht, weitab von den Atomräumen der Metalle und in der Nähe der aus dem früheren Versuchsmaterial abgeleiteten Werte. In erster Näherung erweisen sich die Inkremente somit als unabhängig von der Qualität der Partner, wie sich dies auch sonst ergab. Aber eine gewisse Abweichung ist vorhanden; die Alkalimetallinkremente aus den Auriden sind durchweg etwas kleiner, als die Mittelwerte aus den übrigen Legierungen. Wir möchten den Effekt als außerhalb der Versuchsfehler liegend betrachten, weil er bei allen Beispielen der Tabelle auftritt. Nun fassen wir den Schwindungsvorgang bei der Legierungsbildung als Folge einer Kompressionswirkung auf. Eine Konstanz der Inkremente kann erreicht werden,



wenn die maximale Grenzkompensation erzielt ist. Diese ist im Sinne unserer Auffassung abhängig von der Feldwirkung der Metallionen. Offenbar ist die Grenzkompensation der Alkalimetalle in Vereinigung mit Partnern wie Quecksilber weitgehend erreicht; aber nicht völlig. Die Paarung der Alkalimetalle mit dem extrem edlen Golde führt zu einer noch etwas stärkeren Verdichtung.

Die Erfahrungen an Auriden stehen somit, hinsichtlich der Additivität als solcher, wie auch hinsichtlich der Absolutbeträge der Inkremente im Einklang mit der Raumchemie der Legierungen, wie wir sie früher entwickelt haben.

Anhangsweise sei eine kurze Bemerkung über Bedenken beigefügt, die F. LAVES<sup>1)</sup> gegen die Tragweite unserer raumchemischen Ergebnisse an Legierungen geäußert hat. Dabei wollen wir durchaus vermeiden, die Literatur mit einer Erörterung vieler Einzelheiten zu belasten. Aber einiges Grundsätzliche ist zu sagen: wie wir glauben, unterschätzt der Verfasser die Raumchemie der Legierungen, wenn er von einem „Postulate“ spricht; es handelt sich nicht um ein solches, sondern um eine in ihrer Gesamtheit sehr reiche Empirie. Andererseits überschätzt LAVES in manchen Fällen die Genauigkeit unserer Zahlenangaben und es wären z. B. Mißverständnisse vermieden worden, wenn aus der Abhandlung von BILTZ und WEIBKE nicht die abgerundeten Werte der Tabelle 5, sondern die in Tabelle 4 niedergelegten Messungsergebnisse mit den entsprechenden Genauigkeitsangaben benutzt worden wären. Von grundsätzlicher Bedeutung ist, daß in der Raumchemie unter dem Begriffe „Raum“ der gemessene, von einem Mol oder Grammatom beanspruchte Raum verstanden wird, aber nicht der aus Radien berechnete Kugelraum der Partikelmodelle<sup>2)</sup>. Was die Leistungsfähigkeit einer Abstandsunterteilung in Radien und einer Raumunterteilung in Inkremente betrifft, so ist es unzulässig, Differenzenwerte im Linearen und Kubischen ohne weiteres miteinander zu vergleichen, weil sie verschiedene Dimensionen haben. Einem sinngemäßen Vergleiche ist in der „Raumchemie“ S. 269 ff. ein besonderes Kapitel gewidmet.

<sup>1)</sup> F. LAVES, Metallwirtschaft 15 (1936), 631.

<sup>2)</sup> Unter den vielen Bemühungen, die der Klarstellung dieses Unterschiedes galten, sei hier außer den allgemeinen Kapiteln der „Raumchemie“ ein Absatz aus einem Vortrage von W. BILTZ, Ber. 68 A, 106, „Zur physikalischen Bedeutung der Rauminkremente“ (1935) zitiert.

LAVES glaubt in unseren Arbeiten ein „bewußtes Vernachlässigen kristallstruktureller Daten“ zu sehen. So ist es nicht; sondern es ist eine Forderung der ökonomischen Logik, die Zahl der Bedingungen auf den kleinsten notwendigen und hinreichenden Betrag zu reduzieren. Die Kenntnis der Kristallstrukturen war für die Raumchemie zunächst nicht notwendig und wir betrachten dies als eine wesentliche Erkenntnis der Sachlage, die sich übrigens an den Beispielen, die hier neu beigebracht wurden, abermals bestätigte. In gewissen Fällen läßt sich die Kenntnis der Strukturen zur Deutung raumchemischer Ergebnisse aber keineswegs entbehren; wir haben sie dann ausgiebig benutzt und glauben in der Wertschätzung der kristallstrukturellen Daten schwerlich übertroffen werden zu können.

**Hannover**, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

**Göttingen**, Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. April 1937.



## Umsetzung zwischen festen Stoffen und Lösungen

### I. Calciumphosphat und Natriumcarbonat

Von KENNETH A. KOBE und THOMAS F. DOUMANI<sup>1)</sup>

Mit 3 Abbildungen im Text

In der Literatur findet man eine große Zahl einander widersprechender Angaben über die Umsetzungsreaktion verhältnismäßig unlöslicher Salze mit den Lösungen verhältnismäßig löslicher Salze. Die Löslichkeit von Calciumphosphat in Natriumcarbonatlösungen besitzt technische Bedeutung, weil Calciumphosphat ein Düngemittel ist und sich im Kesselschlamm findet. Über die Reaktion zwischen festem Calciumphosphat und Natriumcarbonatlösungen sind nur wenig Untersuchungen ausgeführt worden, und deren Ergebnisse zeigen erhebliche Unterschiede. DECONINCK<sup>2)</sup> erhitzte Calciumphosphat in konzentrierten Natriumcarbonatlösungen bei 97° während 87 Stunden und konnte keine Reaktion feststellen. COLANI<sup>3)</sup> fand eine Umsetzung von 5%, wenn gefälltes Calciumphosphat mit Natriumcarbonatlösung gekocht wurde, während RAQUET<sup>4)</sup> bei Anwendung einer gesättigten Natriumcarbonatlösung 30% Umsetzung beobachtete. HART, COHEN und SIMON<sup>5)</sup> fanden eine Umsetzung von 22,42% bei käuflichem Calciumphosphat in siedender 1,5 mol-Natriumcarbonatlösung.

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, 1. die günstigsten Bedingungen für die Reaktion zwischen Natriumcarbonatlösung und käuflichem, gefälltem Tricalciumphosphat aufzufinden; 2. die Widersprüche zwischen den verschiedenen Angaben aufzuklären, und 3. den Mechanismus der Reaktion festzustellen.

#### Versuchsergebnisse

Material: Die Wirkung von Natriumcarbonatlösung wurde untersucht 1. bei BAKERS dreibasischem Calciumphosphat, einem ge-

<sup>1)</sup> Aus dem englischen Manuskript übersetzt von I. KOPPEL, Berlin.

<sup>2)</sup> W. DE CONINCK, Bull. Sci. Acad. Roy. Belg. 1911, 10.

<sup>3)</sup> A. COLANI, Bull. Soc. chim. (4) 37 (1925), 937.

<sup>4)</sup> D. RAQUET, Bull. Soc. chim. (4) 37 (1925), 1548.

<sup>5)</sup> D. HART, I. COHEN u. A. LIMON, Rec. Trav. Pays-Bas 53 (1934), 579.

fällten Produkt mit 99,98%  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ; 2. bei einer Knochenasche, die von den Herstellern mit „C. P.“ bezeichnet war und die 97,42%  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  enthielt, und 3. bei einem Montana-Phosphatgestein mit ungefähr 30%  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Die Proben wurden bei 105° getrocknet und gingen durch ein Sieb von 100 Maschen, um Stücke vor dem Gebrauch zu zerkleinern. Wir benutzten ferner käufliches Natriumcarbonat, welches bei 105° getrocknet worden war. Das gelöste Phosphat wurde nach der maßanalytischen Phosphormolybdatmethode<sup>1)</sup> bestimmt. Für die Versuche, bei denen die Zeit und die Konzentration des Natriumcarbonats unabhängig verändert wurden, kam eine mechanische Schüttelvorrichtung zur Anwendung. Sie bestand aus einem Kasten auf einem Stahlrahmen, unter dem ein an einer Welle befestigter Exzenter saß, so daß der Kasten sich in horizontaler Richtung vor- und rückwärts bewegte. Der Versuchskolben war mit einem elektrischen Tauchsieder von 500 Watt versehen, dessen Wirkung durch einen Widerstand geregelt werden konnte. Ein Kühler ging durch denselben Gummistopfen, der auch

das Heizelement trug; er was fest mit dem Kasten der Schüttelvorrichtung verbunden.

Zur Bestimmung des Temperatureinflusses benutzten wir einen Autoklaven aus Stahl mit Innenheizung, welche die Temperatur innerhalb eines Grades in dem untersuchten Gebiet konstant hielt.

#### Umsetzung von Tricalciumphosphat

Reaktionszeit: 500 mLiter Wasser wurden mit

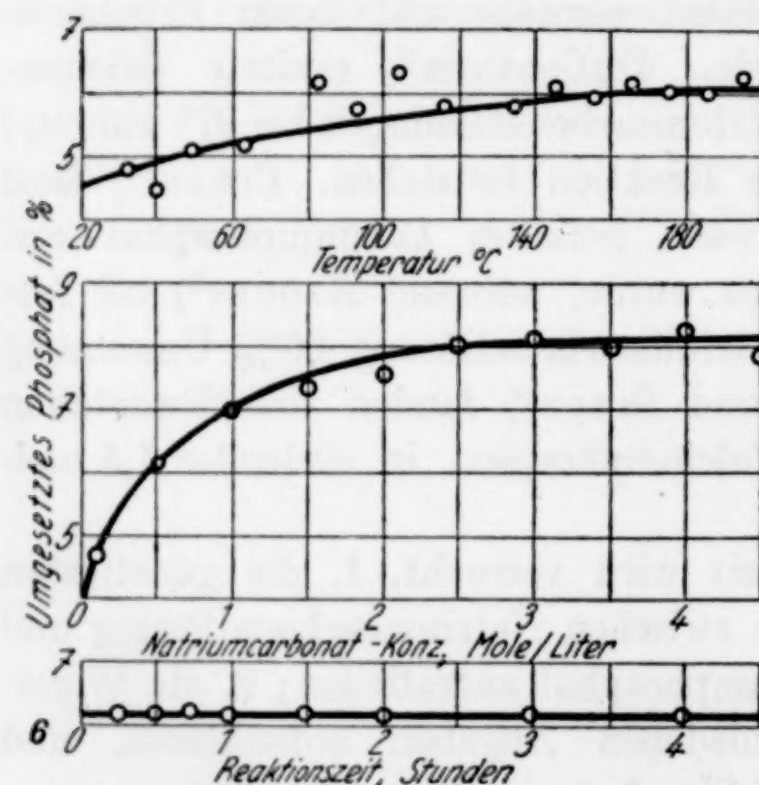


Abb. 1. Umsetzung von Tricalciumphosphat

15,5 g Tricalciumphosphat (0,05 Mol) und 26,5 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,25 Mol) versetzt, und das Gemisch 4 Stunden unter Schütteln zum Sieden erhitzt. In gewissen Zwischenräumen wurden Proben (10 mLiter) entnommen und untersucht. Die Ergebnisse findet man im unteren

<sup>1)</sup> GRIFFIN, Technical Methods of Analysis, 1927, Mc Graw-Hill Book Co., New York, S. 771.



Teil von Abb. 1. Augenscheinlich kommt die Reaktion in sehr kurzer Zeit zu einem Endzustand.

**Konzentration des Natriumcarbonates.** Zu 15,5 g Tricalciumphosphat (0,05 Mol) in 500 mLiter Wasser wurde eine bestimmte Menge Natriumcarbonat zugegeben und das Gemisch bei seinem Siedepunkt 15 Minuten geschüttelt, worauf man analysierte. Die Ergebnisse findet man im mittleren Teil von Abb. 1.

**Temperatur:** 93 g Tricalciumphosphat (0,3 Mole), 954 g Natriumcarbonat (9 Mole) und 3 Liter Wasser wurden in den Autoklaven gebracht und 15 Minuten auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Die Proben bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes wurden herausgepreßt und schnell auf Zimmertemperatur gekühlt, bevor man den Niederschlag abfiltrierte. Es ließ sich erweisen, daß diese Arbeitsweise auf die gelöste Phosphatmenge keinen Einfluß ausübte. Ähnliches wurde auch von HOLT, LA MER und CHOWN<sup>1)</sup> gefunden. Die Ergebnisse sind oben in Abb. 1 zusammengestellt.

#### Umsetzung von Knochenasche

**Reaktionszeit:** 15,5 g Knochenasche und 32,0 g Natriumcarbonat (0,30 Mol) in 500 mLiter Wasser wurden 4 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Ergebnisse findet man unten in Abb. 2. Die umgesetzte Phosphatmenge bezieht sich auf das Phosphat in der Knochenasche.

**Konzentration von Natriumcarbonat:** Zu einem Gemisch von 7,75 g Knochenasche und 500 mLiter Wasser wurden verschiedene Mengen Natriumcarbonat zugesetzt und die Versuche weiter, wie früher beschrieben, durchgeführt. Die Ergebnisse findet man in Abb. 2 (Mitte).

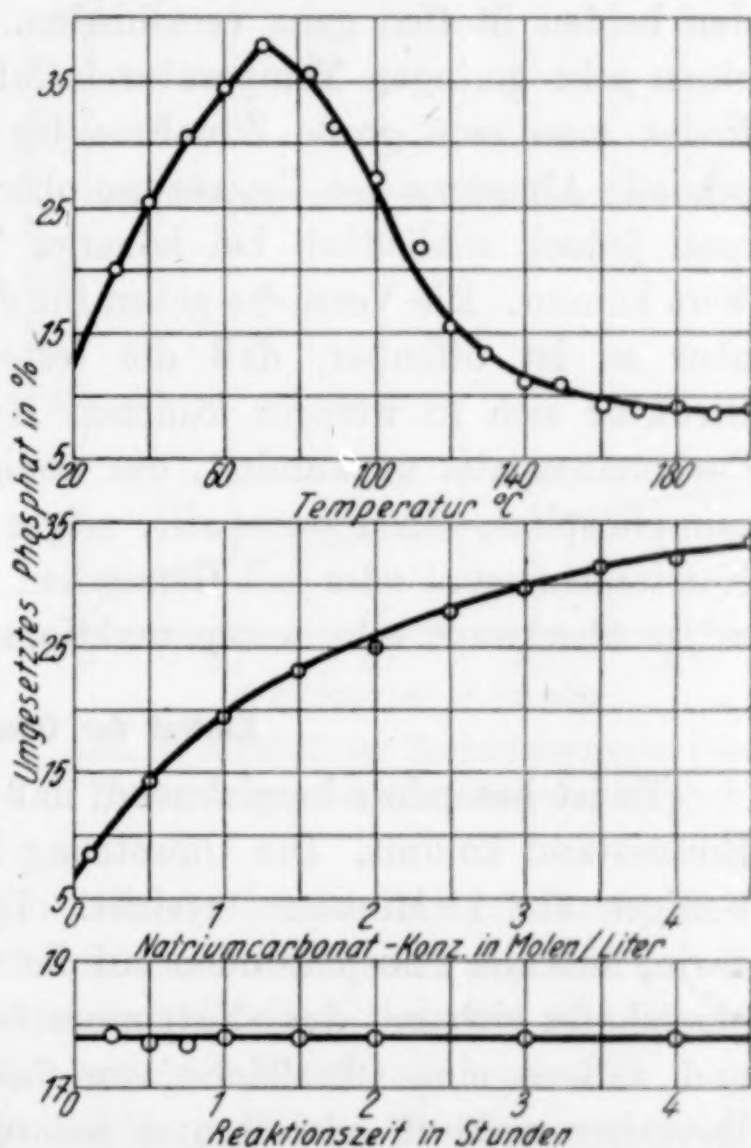


Abb. 2. Umsetzung des Phosphates in Knochenasche

<sup>1)</sup> S. E. HOLT, V. K. LA MER u. H. B. CHOWN, Journ. of Biol. Chem. 64 (1925), 567.

Temperatur: 62 g Knochenasche, 1272 g Natriumcarbonat (12 Mole) und 4 Liter Wasser wurden in den Autoklaven gebracht und in ähnlicher Weise wie früher bei verschiedenen Temperaturen behandelt. Die Ergebnisse sind aus den oberen Teil von Abb. 2 zu ersehen.

#### Günstigste Reaktionsbedingungen

Zwischen dem Tricalciumphosphat und der Knochenasche besteht ein großer Unterschied im Hinblick auf die Umsetzung des Phosphates mit Natriumcarbonatlösung. Bei beiden findet man die maximale Reaktion in einer gesättigten Lösung, wenngleich beim Tricalciumphosphat die Reaktion schon bei der Hälfte dieser Natriumcarbonatmenge aufhört. Der Einfluß der Temperatur ist bei den beiden Stoffen ganz verschieden. Tricalciumphosphat läßt nur einen sehr geringen Temperatureinfluß erkennen, bei Knochenasche findet man eine große Zunahme bis 70° und sodann eine ebenso schnelle Abnahme der Umsetzung oberhalb dieser Temperatur, wobei man jedoch schließlich bei höheren Temperaturen zu einem Endwert kommt. Die Versuche geben für dies Maximum keine Erklärung, aber es ist offenbar, daß die feste Phase infolge abweichender Struktur sich in weniger löslichen Hydroxylapatit, Oxyapatit oder Carbonatoapatit umwandelt, die weniger reaktionsfähig sind. Montanaphosphat, ein Fluorapatit, zeigte keine Reaktion bis 200° mit Natriumcarbonat oder mit Gemischen von Carbonat und Bicarbonat; es ist überhaupt sehr wenig reaktionsfähig.

#### Einfluß der Oberfläche

Es ist besonders bezeichnend, daß die Reaktion schnell zu einem Endzustand kommt. Die Umsetzung hat ihren endgültigen Wert in weniger als 15 Minuten erreicht. Die Erklärung hierfür besteht darin, daß alle Phosphationen auf der Oberfläche des festen Calciumphosphates sich mit dem Natriumcarbonat aus der Lösung umsetzen und daß so eine Oberfläche von Calciumcarbonat entsteht. Diese Reaktion verläuft schnell und sodann hört jede weitere Reaktion auf, da die Teilchen sich nunmehr in dieser Lösung wie Calciumcarbonatteilchen verhalten. Um weitere Reaktion hervorzurufen, wäre es erforderlich, die Teilchen zu zerstören und neue Calciumphosphatflächen der Carbonatlösung auszusetzen.

Dies wurde so ausgeführt, daß man 72,5 g Tricalciumphosphat (0,234 Mol) oder Knochenasche und 1908 g Natriumcarbonat (18 Mole) in 4 Liter Wasser bei Raumtemperatur in eine gewöhnliche Kugel-



mühle brachte, die man 15 Minuten laufen ließ; es wurde sodann eine Probe genommen, um den Betrag der anfänglichen Reaktion festzustellen. Abb. 3, Kurve I, zeigt diese Anfangsreaktion für Tricalciumphosphat und Kurve III für Knochenasche. Es wurde sodann die Kugelmühle mit 4 kg Kugeln beschickt und gedreht. Von Zeit zu Zeit entnahm man Proben, um das Anwachsen der Umsetzung festzustellen. Kurve II von Abb. 3 zeigt dies für Tricalciumphosphat und Kurve IV für Knochenasche. In beiden Fällen verdoppelte 180-stündiges Mahlen die umgesetzte Phosphatmenge, aber die Knochenasche erreichte einen Endzustand in 100 Stunden, während die Umsetzung beim Tricalciumphosphat mit derselben geringen Geschwindigkeit weiter zunahm.

#### Einfluß des Glühens

Tricalciumphosphat wurde mit Wasser befeuchtet und in einem Ofen im Verlauf einer Stunde auf  $1100^{\circ}$  erhitzt und eine weitere Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Nach dem Abkühlen wurden die Brocken zerbrochen und gepulvert. Geglühtes und nichtgeglühtes Calciumphosphat wurden in Kugelmühlen mit gesättigter Natriumcarbonatlösung gebracht und 643 Stunden gemahlen. Das nicht geprühte Tricalciumphosphat zeigte eine Umsetzung von 16,2% und das geprühte eine solche von 5,3%. Das Glühen zerstört, wie TRÖMEL und MÖLLER<sup>1)</sup> gezeigt haben, den adsorbierenden Komplex des Hydroxylapatits, welcher sich bei der Herstellung von Tricalciumphosphat durch Fällung bildet. Hydroxylapatit oder kristallisiertes Tricalciumphosphat entstehen, je nach der Art der Fällung und der Temperatur beim Glühen.

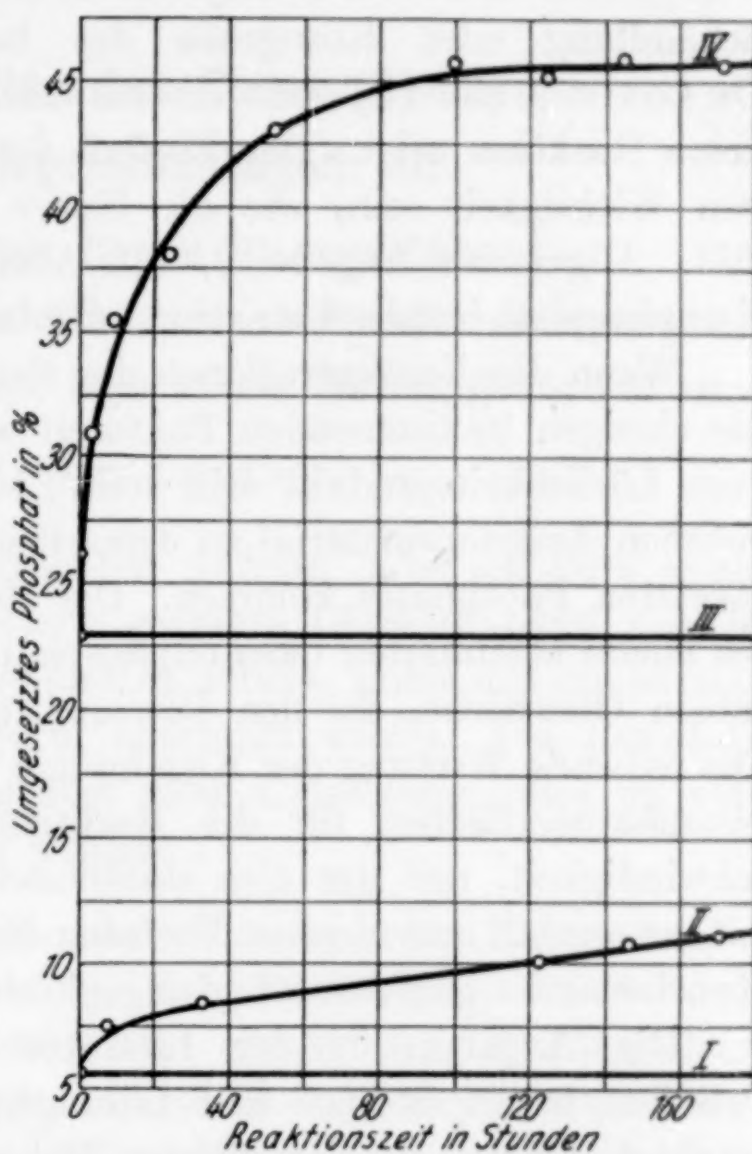


Abb. 3. Einfluß der Zerkleinerung auf den Umsetzungsgrad von Calciumphosphat

<sup>1)</sup> G. TRÖMEL u. H. MÖLLER, Z. anorg. u. allg. Chem. 206 (1932), 227.

**Besprechung**

Die Ergebnisse in Abb. 1 und 2 geben eine Deutung für die starken Unterschiede der von verschiedenen Autoren unter verschiedenen Versuchsbedingungen gefundenen Verhältnisse. Die früheren Forscher machen keine Angaben über Ursprung, Reinheit, Wärmebehandlung oder Korngröße des benutzten Calciumphosphates. DE CONINCK hat vielleicht ein natürliches Phosphat verwendet, das keine Reaktion zeigt. Der Einfluß der Temperatur kann gleichfalls von Wichtigkeit sein, wie die Kurve der Knochenasche erkennen läßt. Allgemeine Angaben<sup>1)</sup>, daß Alkalien die Löslichkeit von Calciumphosphat herabsetzen, sind offenbar irrtümlich.

Wenn die Konzentrationen des Carbonat- und des Phosphations die einzigen bestimmenden Faktoren wären, wie es nach der Lehre vom Löslichkeitsprodukt sein sollte, so müßte man mit jedem gegebenen Ausgangsmaterial zu demselben Gleichgewichtswert des umgesetzten Phosphates kommen. Die Menge des gelösten Phosphates bei einem bestimmten Calciumphosphat hängt aber ab von der wirksamen Oberfläche, die der Natriumcarbonatlösung ausgesetzt wird. Die reibende Wirkung der Kugelmühle veranlaßt, daß neue Calciumphosphatoberflächen für die Reaktion gebildet werden. Die Geschwindigkeit, mit der dies stattfindet, ändert sich mit dem Ausgangsmaterial und dessen Vorbehandlung, wie die Ergebnisse mit Knochenasche, geglühtem und ungeglühtem Tricalciumphosphat zeigen.

Die Angaben in der Literatur über Umsetzungsreaktionen zwischen festen Stoffen und Lösungen müssen mit Mißtrauen betrachtet werden, da die meisten Faktoren, die nach dieser Untersuchung von Wichtigkeit sind, nicht berücksichtigt wurden. Keiner der früheren Forscher hat den maßgebenden Einfluß der Oberfläche erkannt und dieser ist vollständig unbeachtet geblieben.

**Zusammenfassung**

1. Die günstigsten Bedingungen für die Reaktion zwischen Natriumcarbonatlösung und einem gefällten käuflichen Tricalciumphosphat wurden bestimmt und mit denen für Knochenasche verglichen.

2. Bestimmende Faktoren für die Umsetzungsreaktion sind: Ursprung des Materials, Reinheit, Wärmebehandlung und Korngröße. Die Wichtigkeit dieser Faktoren ist dargelegt worden.

<sup>1)</sup> J. W. MELLOR, *Modern Inorganic Chemistry*, New York, Longmans Green and Co. (1927), S. 725.

*Seattle, Washington, U.S.A. University of Washington, Department of Chemical Engineering.*

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Februar 1937.



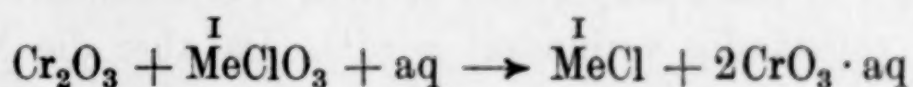
## Über das Verhalten des Chrom(3)-oxyds zu Alkalihalogenatlösungen. III.

### Das Reaktionssystem Chrom(3)-oxyd-Chlorat und der Einfluß schwerlöslicher Carbonate als Reaktionskomponenten in den Systemen Chrom(3)-oxyd-Chlorat und Chrom(3)-oxyd-Bromat

VON RAGNAR LYDÉN

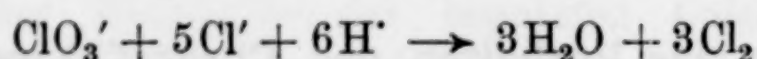
In einem früher veröffentlichten Aufsatz habe ich kurz angegeben, daß das wasserfreie, stark geglühte Chrom(3)-oxyd sich in erhitzten Lösungen von Alkalichloraten auflöst, wobei das dreiwertige Chrom in die sechswertige Form überführt wird<sup>1)</sup>. Die Resultate einer genaueren Untersuchung über diese Umsetzung sollen im vorliegenden Aufsatz beschrieben werden.

Wenn Chrom(3)-oxyd mit einer Lösung von Kalium- oder Natriumchlorat im Glaskolben auf dem Wasserbade erhitzt wird, beobachtet man, daß die Lösung sich allmählich gelb bis gelbrot färbt, indem das Chrom(3)-oxyd zu Chrom(6)-oxyd oxydiert wird. Zugleich kann man wahrnehmen, daß ein Freiwerden von Chlor stattfindet. Wenn man die Lösung nach der Umsetzung genauer untersucht, findet man, daß das Chlorat in beträchtlicher Menge bis zu Chlorid reduziert worden ist, woraus sich vermuten läßt, daß das Oxydationsvermögen der Chlorate Chrom(3)-oxyd gegenüber sich bis zur Bildung von Chlorid erstreckt und daß das Auftreten des freien Chlors als Folge einer sekundären Umsetzung zu betrachten ist. Die Richtigkeit dieser Vermutung kann auch bestätigt werden, falls man die Versuche so anstellt, daß ein Anwachsen der Wasserstoffionenkonzentration in dem reagierenden System verhindert wird. Nach der Umsetzungsgleichung



<sup>1)</sup> R. LYDÉN, Z. anorg. u. allg. Chem. 223 (1935), 28.

findet durch die Bildung des Chromsäureanhydrids ein stetiges Anwachsen der Wasserstoffionenkonzentration statt, was erstens eine Zersetzung der freigemachten Chlorsäure bewirken kann. Zweitens ist auch die Möglichkeit vorhanden, daß in der sauer reagierenden Lösung eine Umsetzung nach der Gleichung



eintreten kann.

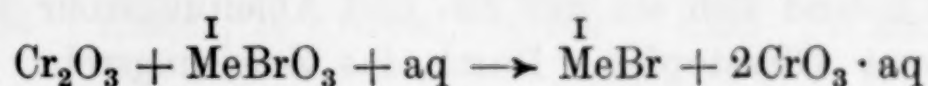
Um das Anwachsen der Wasserstoffionenkonzentration zu verhindern, müssen also entweder alkalische Mittel oder Pufferlösungen zugefügt werden. Da aber die Anwesenheit von Alkalicarbonaten bzw. -hydroxyden in der Lösung der Chlorate die oxydative Auflösung des Chrom(3)-oxyds vollständig hemmte, können die erwähnten Mittel zu diesem Zweck nicht benutzt werden. Ebenso wenig brauchbar ist eine Pufferlösung, die primäres und sekundäres Phosphat enthält, da dieselbe, wenn auch die Wasserstoffionenkonzentration auf der sauren Seite ist, die Umsetzung zwischen Chlorat und Chrom(3)-oxyd auf eine bisher unaufgeklärte Weise verhindert. Dagegen haben sich Calcium- bzw. Lanthanarbonat wie auch basisches Berylliumcarbonat als gut geeignete Neutralisationsmittel bewährt. Die Auflösung des Chrom(3)-oxyds geschieht in Anwesenheit der genannten Stoffe zwar langsam, in diesem Falle aber ohne Freiwerden von Chlor. Mit Hilfe der genannten schwerlöslichen Carbonate kann man also die sekundär verlaufende Chlorentwicklung vollständig ausschalten. Wenn man Beobachtungen über die reaktionsverzögernde Wirkung der genannten Carbonate anstellt, bemerkt man, daß die Reaktionsgeschwindigkeit vom Calciumcarbonat infolge der stark basischen Natur des Calciums in hohem Grade herabgesetzt wird. Weit schneller verläuft die Umsetzung in Gegenwart von Lanthanarbonat, und die schwächste reaktionsverzögernde Wirkung zeigt das basische Berylliumcarbonat.

In den früher veröffentlichten Aufsätzen über das Reaktionssystem Chrom(3)-oxyd-Bromat ist gezeigt worden, daß das Chrom(3)-oxyd sowohl in reinen Alkalibromatlösungen als auch in Alkalibromid enthaltenden Bromatlösungen unter Freiwerden von Brom zu Chrom(6)-oxyd oxydiert wird, sowie daß diese Oxydationswirkung der Bromate von stark alkalischen Mitteln wie Alkalicarbonate bzw. -hydroxyde vollständig verhindert wird<sup>1)</sup>. Da aber die Möglichkeit vorliegt, daß das Reaktionssystem Chrom(3)-oxyd-Bromat primär zu

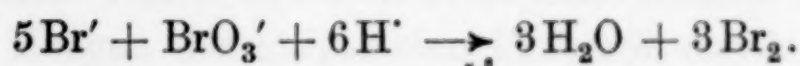
<sup>1)</sup> R. LYDÉN, Z. anorg. u. allg. Chem. 223 (1935), 28 u. 226 (1935), 46.



einer Reduktion des Bromats bis zu Bromid führen könnte, schien es nötig zu prüfen, ob sich eine solche Umsetzung in Gegenwart von Stoffen, welche die bei der primär vermuteten Reaktion entstehenden Wasserstoffionen beseitigen, durchführen läßt. Als eine Mischung von Chrom(3)-oxyd und Calciumcarbonat mit Natriumbromatlösung auf dem Wasserbade erhitzt wurde, konnte man beobachten, daß eine Umsetzung stattfand, wobei das Chrom(3)-oxyd unter Chromatbildung aufgelöst wurde, in diesem Falle aber ohne Freiwerden von Brom. Der Versuch zeigt also unzweideutig, daß die primäre Umsetzung zwischen Chrom(3)-oxyd und Bromat gemäß der Gleichung



verläuft. Die durch die Bildung des Chrom(6)-oxyds in der Lösung entstehenden Wasserstoffionen bewirken eine sekundäre Reaktion nach der Gleichung



Werden aber die entstehenden Wasserstoffionen durch das im Reaktionssystem anwesende Calciumcarbonat sogleich neutralisiert, so bleibt die sekundäre Umsetzung vollständig aus.

Wenn man die Geschwindigkeiten der Einwirkung der Chlorate und Bromate auf Chrom(3)-oxyd miteinander vergleicht, findet man, daß die oxydative Auflösung des Chrom(3)-oxyds in Bromatlösungen weit schneller als in Chloratlösungen gleicher molarer Konzentration erfolgt. Ein gleicher Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit läßt sich auch in Gegenwart von Neutralisatoren ( $\text{CaCO}_3$ ) beobachten. Hieraus kann man den Schluß ziehen, daß das in Lösung befindliche Bromat als Oxydationsmittel weit aktiver als das Chlorat ist.

### Experimentelle Resultate]

#### I. Das Reaktionssystem Chrom(3)-oxyd-Chlorat-Wasser

Wie schon eingangs erwähnt, wird Chrom(3)-oxyd von Alkalichloratlösungen bei der Temperatur des siedenden Wasserbades zu Chrom(6)-oxyd oxydiert, wobei das Chlorat zu Chlorid und auch teilweise zu freiem Chlor reduziert wird. Um den Reaktionsgang festzustellen, müssen die Versuche so angestellt werden, daß man das gesamte freigemachte Chlor auffangen kann und daß auch die übrigen Reaktionsprodukte quantitativ bestimmt werden können.

Weiter ist zu beachten, daß die Konzentration der reagierenden Chloratlösung während der Umsetzung möglichst unverändert zu halten ist, da Konzentrationsveränderungen recht große Verschiebungen in die quantitativen Verhältnisse der Reaktionsprodukte verursachen können. Die obenerwähnten Bedingungen können durch die Verwendung einer ganz einfachen Apparatur erfüllt werden. Der bei den unten beschriebenen Versuchen angewandte Apparat bestand aus einem Glaskolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler. Im Kolben wurden die Ausgangsstoffe, Chrom(3)-oxyd und Alkalichloratlösung auf dem Wasserbade erhitzt. Am oberen Ende des Rückflußkühlers befand sich ein mit Zu- und Ableitungsrohr versehener, eingeschliffener Glasstopfen. Durch das Zuleitungsrohr, das durch den Kühler bis zum Boden des Kolbens reichte, konnte während der Umsetzung ein Luftstrom durch die reagierende Lösung geleitet werden. Mit dem Luftstrom wurde das freigemachte Chlor erst durch den Kühler und dann durch das Ableitungsrohr in Kaliumjodid eingeleitet.

Nach bestimmter Zeit wurde die Umsetzung durch Abkühlen des Kolbens unterbrochen, wonach die Analyse der Reaktionsprodukte auf unten beschriebene Weise ausgeführt wurde.

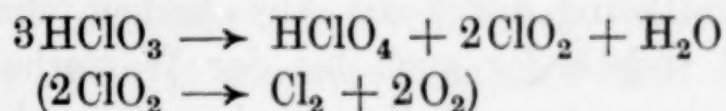
Das im Kolben ungelöst gebliebene Chrom(3)-oxyd wurde von der Lösung abfiltriert, gut ausgewaschen und nach dem Glühen im Porzellantiegel gewogen. Die von dem ungelösten Chrom(3)-oxyd befreite Lösung wurde auf ein bestimmtes Volumen im Meßkolben verdünnt. In einem gemessenen Teil dieser Lösung wurde der totale Chlorgehalt nach dem Reduzieren mit Schwefeldioxyd durch Ausfällung mit Silbernitrat aus salpetersaurer Lösung gravimetrisch bestimmt. Die bei der Umsetzung entstandene Chloridmenge wurde so ermittelt, daß man zu einem gemessenen Volumen der Lösung einen Überschuß von Silbernitrat fügte. Der aus Silberchlorid und -chromat bestehende Niederschlag wurde im Glasfiltertiegel abfiltriert und gut ausgewaschen, wonach das Silberchromat mit Salpetersäure aufgelöst wurde. Das nach dieser Behandlung im Glasfiltertiegel ungelöst gebliebene Silberchlorid wurde nach dem Erhitzen auf 120° gewogen. Das freigemachte Chlor wurde, wie oben erwähnt, in Kaliumjodidlösung eingeleitet und das hierbei freigemachte Jod maßanalytisch mit Natriumthiosulfatlösung bestimmt.

Die Resultate der ausgeführten Versuche ergeben sich aus der nachstehenden Tabelle.



Versuche	Ausgangsstoffe		Reaktionsdauer in Stunden	Ergebnisse der Analysen nach der Umsetzung				
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in g	KClO <sub>3</sub> g in 25 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O		Freige- machte Cl- Menge in g	ZuCrO <sub>3</sub> oxydierte Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Menge in g	Totale gebund. Cl-Menge als AgCl in g	Ent- standene Chlorid- menge (KCl) in g	Ver- brauchte KClO <sub>3</sub> - Menge in g
I	0,380	0,3064	24	0,0018	0,0485	0,342	0,0239	0,0533
II	0,380	0,3064	48	0,0039	0,0884	0,338	0,0437	0,0892
III	0,760	0,6128	24	0,0085	0,1974	0,682	0,0957	0,1870
IV	0,760	0,6128	48	0,0123	0,3901	0,666	0,1945	0,3614
V	1,140	0,9192	24	0,0174	0,5558	1,016	0,2715	0,4967
VI	1,140	0,9192	48	0,0203	0,9347	0,998	0,4630	0,8354
VII	1,520	1,2256	24	0,0297	1,0883	1,315	0,5379	0,9854
VIII	1,520	1,2256	16	0,0090	0,7960	1,392	0,3933	0,6818

Aus den oben angeführten analytischen Daten läßt sich berechnen, daß die an der Umsetzung beteiligten Mengen Chrom(3)-oxyd und Kaliumchlorat zueinander in keinem bestimmten molaren Verhältnis stehen. Weiter bestehen auch keine einfachen Beziehungen zwischen den Mengen des aufgelösten Chrom(3)-oxyds und des freigemachten Chlors. Dagegen kann man aus den analytisch ermittelten Mengen des aufgelösten Chrom(3)-oxyds und des entstandenen Chlorids, deren Molzahlen sich innerhalb der Fehlergrenzen zueinander wie 1:1 verhalten, den Schluß ziehen, daß die Oxydation des Chrom(3)-oxyds zu Chrom(6)-oxyd durch die Einwirkung des Chlorats eine Reduktion des Chlorats bis zum Chlorid zur Folge hat. Die hierbei entstehenden Chlorionen nehmen wahrscheinlich nur in höchst geringem Umfange an der Umsetzung weiter Teil. Die Bildung von freiem Chlor scheint wenigstens hauptsächlich die Folge einer thermischen Zersetzung der Chlorsäure zu sein. Da die Chlorsäure zwar unter gewissen Bedingungen und namentlich bei der Einwirkung konzentrierter Schwefel- oder Salpetersäure auf Chlorate nach der Gleichung



zerfällt, konnte man, obwohl es sich in diesem Falle um eine recht schwache Säurewirkung handelt, vermuten, daß sich auch Überchlorsäure bzw. Perchlorat unter den Reaktionsprodukten befinden sollte. Da aber, wie aus den analytischen Bestimmungen des Gesamtchlors hervorgeht, die Summe des freigemachten Chlors und des in der Lösung befindlichen, mit Schwefeldioxyd zu Chlorid reduzierbaren Chlors eine recht gute Übereinstimmung mit der anfänglich, in der Form von Chlorat zugefügten Chlormenge zeigt, kann die

eventuell entstandene Quantität Überchlorsäure kaum analytisch nachweisbar sein.

## II. Das Reaktionssystem Chrom(3)-oxyd-Chlorat — prim. Phosphat — sek. Phosphat-Wasser

Um die im Reaktionssystem Chrom(3)-oxyd-Chlorat-aq bei fortschreitender Umsetzung anwachsende Wasserstoffionenkonzentration innerhalb bestimmter Grenzen zu halten, wurden zwei Versuche angestellt, wobei dem genannten Reaktionssystem aus primärem und sekundärem Kaliumphosphat angefertigte Pufferlösungen zugefügt waren. Die eine Pufferlösung (I) war in bezug auf primäres Phosphat 0,667-molnormal und auf sekundäres Phosphat 1,334-molnormal; die andere Lösung war in bezug auf die beiden Phosphate 0,667-molnormal. Diese Versuche wurden deswegen ausgeführt, weil anzunehmen war, daß die mit Hilfe der Puffergemische erzielte Begrenzung der Wasserstoffionenkonzentration die Zersetzung der Chlorsäure ausschalten könne.

Der erste Versuch, der mit 0,608 g Chrom(3)-oxyd, 10 cm<sup>3</sup> 0,4-molnormaler Kaliumchloratlösung und 10 cm<sup>3</sup> der Pufferlösung I so angestellt wurde, daß die genannten Ausgangsstoffe im Glaskolben unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt wurden, zeigte, daß nach 48-stündiger Erhitzung keine Umsetzung stattgefunden hatte, denn die Lösung war vollkommen farblos geblieben. Der zweite Versuch mit 0,912 g Chrom(3)-oxyd, 20 cm<sup>3</sup> 0,4-molnormaler Kaliumchloratlösung und 20 cm<sup>3</sup> der Pufferlösung II verlief gleichfalls negativ.

## III. Das Reaktionssystem Chrom(3)-oxyd-Chlorat-schwerlös. Carbonat-Wasser

Da, wie schon früher erwähnt, die Umsetzung zwischen Chrom(3)-oxyd und Chloratlösung durch die Anwesenheit von Alkalicarbonat bzw. -hydroxyd vollständig auch bei der Wasserbadhitze gehemmt wird, war es nötig, andere Stoffe, die dem Anwachsen der Wasserstoffionenkonzentration entgegenwirken, ausfindig zu machen. Zur Prüfung kamen Calciumcarbonat, Lanthanarbonat und basisches Berylliumcarbonat. In Gegenwart dieser Stoffe fand die oxydative Auflösung des Chrom(3)-oxyds zwar sehr langsam aber ohne Chlor-entwicklung statt. Als ein aus 0,760 g Chrom(3)-oxyd, 1,5 g Calciumcarbonat und 20 cm<sup>3</sup> 2-molnormaler Natriumchloratlösung bestehendes Reaktionsgemisch auf dem Wasserbade 12 Tage lang erhitzt wurde, waren nur 0,0088 g Chrom(3)-oxyd zu Chrom(6)-oxyd



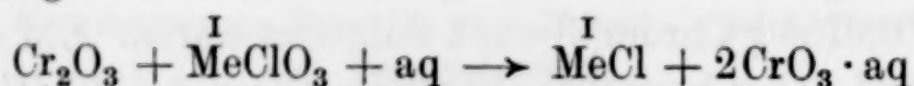
oxydiert worden. Ein ähnlicher Versuch mit 0,760 g Chrom(3)-oxyd, 2,4 g Lanthanarbonat und 25 cm<sup>3</sup> 2-molnormaler Natriumchloratlösung verlief gleichfalls sehr langsam, indem nach 12tägiger Erhitzung nur 0,0186 g Chrom(3)-oxyd aufgelöst waren. Ein mit 0,760 g Chrom(3)-oxyd, 0,5 g basisches Berylliumcarbonat (54,74% BeO enthaltend) und 20 cm<sup>3</sup> 2-molnormaler Natriumchloratlösung angestellter Versuch verlief dagegen bedeutend schneller, da nach 7 tägiger Erhitzung 0,0619 g Chrom(3)-oxyd zu Chromsäureanhydrid oxydiert waren.

Um eine größere Reaktionsgeschwindigkeit zu erzielen, wurden die Versuchsbedingungen etwas geändert. Anstatt die Ausgangsstoffe im Kolben auf dem Wasserbade zu erhitzen, wurden dieselben in ein Glasrohr eingeschmolzen und im Schießofen auf höhere Temperatur erhitzt. Da sich das Calciumcarbonat als sehr geeignet für die Durchführung der Umsetzung in angedeuteter Weise zeigte, wurden die übrigen Carbonate außer acht gelassen. Die Reaktionsprodukte wurden in folgender Weise analysiert. Nachdem das im Schießofen erhitzte Rohr kalt geworden war, wurde die Kapillare abgebrochen und das ausströmende Gas mit angefeuchtetem Jodkaliumstärkepapper geprüft. Da dasselbe keine Veränderung erlitt, war also bei der Umsetzung kein Chlor freigemacht worden. Die Lösung wurde vom Bodenkörper abfiltriert und auf ein bestimmtes Volumen verdünnt. Zur Bestimmung der entstandenen Chloridmenge wurde ein gemessener Teil dieser Lösung mit Silbernitrat versetzt und der aus Silberchlorid und -chromat bestehende Niederschlag in einen Glasfiliertiegel abfiltriert und gut ausgewaschen. Das Silberchromat wurde mit verdünnter Salpetersäure aufgelöst, das hierbei nachgebliebene Silberchlorid mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen bei 120° gewogen. Das in dem abfiltrierten Bodenkörper befindliche, unveränderte Chrom(3)-oxyd wurde vom Calciumcarbonat und -chromat durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure befreit, danach abfiltriert und gut ausgewaschen und nach dem Glühen im Porzellantiegel gewogen.

Die Versuchsergebnisse ergeben sich aus der folgenden Tabelle:

Ausgangsstoffe			Reaktions- dauer in Std.	Temp. in °C	Ergebnisse der Analysen		Molzahlen bei der Umsetzung Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : NaClO <sub>3</sub>
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in g	2-molnorm. NaClO <sub>3</sub> - Lösung in cm <sup>3</sup>	CaCO <sub>3</sub> in g			Zu CrO <sub>3</sub> oxydierte Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Menge in g	Zu NaCl reduzierte NaClO <sub>3</sub> - Menge in g	
0,760	20	1,5	24	145	0,2751	0,1938	1 : 1,006
0,760	20	1,5	24	160	0,4588	0,3223	1 : 1,003

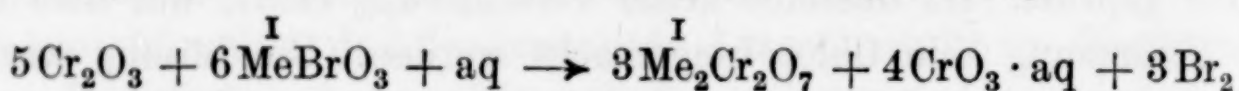
Aus den erhaltenen Resultaten geht hervor, daß die Umsetzung zwischen Chrom(3)-oxyd und Alkalichlorat in Wasserlösung sich nach der Gleichung



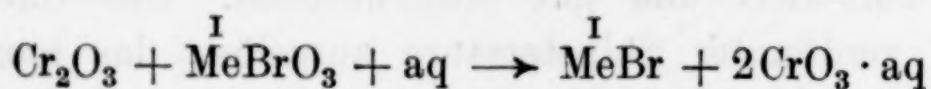
abspielt. Die sekundär verlaufende Reaktion, die zur Bildung von freiem Chlor führt, kann vollständig ausgeschaltet werden, falls man dem Reaktionssystem eine genügende Menge Calciumcarbonat zugefügt. Bei fortschreitender Umsetzung zwischen Chrom(3)-oxyd und Chlorat wird die Wasserstoffionenkonzentration durch das als Puffersubstanz wirkende Calciumcarbonat derart geregelt, daß in dem geschlossenen System Bicarbonat und freie Kohlensäure entstehen können. Die hierdurch verursachte Wasserstoffionenkonzentration kann doch nicht einen solchen Betrag erreichen, daß sie die sekundäre Umsetzung zur Folge hätte.

#### IV. Das Reaktionssystem Chrom(3)-oxyd-Bromat-Erdalkalicarbonat-Wasser

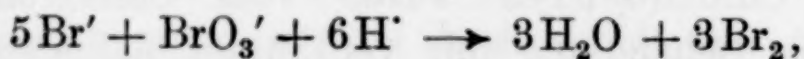
Die Oxydationswirkung, welche reine Alkalibromatlösungen auf Chrom(3)-oxyd ausüben, führt nach der Totalgleichung



zur Bildung von freiem Brom, Alkalibichromat und Chrom(6)-oxyd, das in der Lösung eine stark saure Reaktion erzeugt. Wie schon anfangs erwähnt, war anzunehmen, daß die Umsetzung zwischen Chrom(3)-oxyd und Bromat bis zur Bildung von Bromid nach der Gleichung



führen könnte. Da aber diese Reaktion wegen der entstehenden Wasserstoffionen sogleich von der Umsetzung



begleitet wird, kann die Entstehung des Bromids nur in dem Falle nachgewiesen werden, daß im Reaktionssystem ein Stoff anwesend ist, der dem Anwachsen der Wasserstoffionenkonzentration entgegenwirkt. Da weder Alkalihydroxyde noch -carbonate zu diesem Zweck brauchbar sind, da dieselben die Umsetzung vollständig hemmen, wurden dem Reaktionssystem Erdalkalicarbonate als Puffersubstanzen hinzugefügt. Die Resultate der Versuche, die auf die angedeutete Weise ausgeführt sind, erweisen, daß die genannten Carbonate für die Ausschaltung der sekundären Reaktion sehr gut geeignet sind.



Die Versuche mit Calciumcarbonat als Puffersubstanz wurden so ausgeführt, daß das Reaktionsgemisch im Kolben unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt wurde, da die Umsetzung unter diesen Bedingungen ziemlich schnell verläuft. Während der Umsetzung konnte keine Bromentwicklung beobachtet werden. Die Untersuchung der Reaktionsprodukte geschah in der Weise, daß nach Unterbrechung der Reaktion der Bodenkörper von der Lösung abfiltriert, gut ausgewaschen und zur Befreiung des unveränderten Chrom(3)-oxyds vom Calciumcarbonat und -chromat mit verdünnter Salpetersäure behandelt wurde. Das so isolierte Chrom(3)-oxyd wurde abfiltriert, gut ausgewaschen und nach dem Glühen gewogen. Aus der nach dem Abfiltrieren des Bodenkörpers erhaltenen gelbgefärbten Lösung wurden die Chromationen mit Bariumacetatlösung vollständig ausgefällt, der Bariumchromatniederschlag abfiltriert und das farblose Filtrat auf ein bestimmtes Volumen verdünnt. Zur Bestimmung des rückständigen Bromats wurde ein gemessener Teil dieser Lösung mit Kaliumjodid und verdünntem Chlorwasserstoff versetzt und das hierbei freigemachte Jod mit Natriumthiosulfatlösung titriert.

Die Versuchsergebnisse sind in der untenstehenden Tabelle angegeben:

Ausgangsstoffe				Reaktions- dauer in Std.	Ergebnisse der Analysen		Molzahlen bei der Umsetzung $\text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{NaBrO}_3$
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{CaCO}_3$	$\text{NaBrO}_3$ Lösung			Zu $\text{CrO}_3$ oxydierte $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - Menge in g	Zu NaBr reduzierte $\text{NaBrO}_3$ - Menge in g	
in g	in g	Molare Normal.	Volum. in $\text{cm}^3$				
0,760	1,5	0,5	20	24	0,1312	0,1303	1 : 1,000
0,760	2,0	0,5	25	72	0,2046	0,2056	1 : 1,012
0,760	1,5	1,2	25	25	0,3662	0,3643	1 : 1,002

Da die Oxydation des Chrom(3)-oxyds durch Bromat in Gegenwart von Strontium- bzw. Bariumcarbonat bedeutend langsamer als in Gegenwart von Calciumcarbonat geschieht, wurden die diesbezüglichen Umsetzungen im geschlossenen Rohr bei höherer Temperatur durchgeführt. Die Analyse der Reaktionsprodukte, unter denen freies Brom nicht nachgewiesen werden konnte, geschah in gleicher Weise wie bei den mit Calciumcarbonat ausgeführten Versuchen. Bei dem mit Bariumcarbonat ausgeführten Versuch war die von dem Bodenkörper abfiltrierte Lösung selbstverständlich chromatfrei, da das entstehende Chrom(6)-oxyd mit Bariumcarbonat sogleich Bariumchromat bildet.

Der eine Versuch wurde mit 0,760 g Chrom(3)-oxyd, 3,0 g Strontiumcarbonat und 20 cm<sup>3</sup> 0,5-molnormaler Natriumbromatlösung ausgeführt. Die Reaktionsdauer betrug bei einer Temperatur von 145° 24 Stunden. Die analytischen Bestimmungen ergaben, daß 0,6354 g Chrom(3)-oxyd zu Chrom(6)-oxyd oxydiert worden war und daß die dabei zu Bromid reduzierte Natriumbromatmenge 0,6314 g ausmachte. Die an der Umsetzung beteiligten Mengen Chrom(3)-oxyd und Natriumbromat verhielten sich den Molzahlen nach zueinander wie 1 : 1,001.

Für die Ausführung des anderen Versuches wurde ein aus 0,760 g Chrom(3)-oxyd, 4,0 g Bariumcarbonat und 20 cm<sup>3</sup> 0,5-molnormaler Natriumbromatlösung bestehendes Reaktionsgemisch im Schießofen 24 Stunden lang auf 145° erhitzt. Aus den analytischen Resultaten ließ sich berechnen, daß die Menge des zu Chrom(6)-oxyd oxydierten Chrom(3)-oxyds 0,4788 g betrug, während 0,4749 g Natriumbromat zu Bromid reduziert worden war. Die Molzahlen der an der Umsetzung beteiligten Mengen Chrom(3)-oxyd und Natriumbromat verhalten sich folglich zueinander wie 1 : 0,999.

Die oben beschriebenen Versuche beweisen, daß die durch Bromat bewirkte Oxydation des Chrom(3)-oxyds zu Chromsäureanhydrid in der Weise stattfindet, daß das Bromat zu Bromid reduziert wird. Die sekundär verlaufende Umsetzung, wobei Brom durch die Einwirkung der entstandenen Wasserstoffionen freigemacht wird, kann mit Hilfe von Erdalkalicarbonaten, die als Puffersubstanzen tätig sind, ausgeschaltet werden. Falls die Versuche in geschlossenem Rohr ausgeführt werden, wobei das bei der Umsetzung freigemachte Kohlendioxyd nicht entweichen kann, erreicht in Anwesenheit einer genügenden Carbonatmenge die Wasserstoffionenkonzentration doch nicht einen solchen Wert, daß dadurch die sekundäre Reaktion hervorgerufen würde.

#### V. Das Reaktionssystem Chrom(3)-oxyd-Bromat-Alkalibicarbonat-Wasser

Obwohl die oxydative Auflösung des Chrom(3)-oxyds durch Bromatlösungen von Alkalihydroxyden bzw. -carbonaten verhindert wird, schien es doch nötig nachzuprüfen, wie sich Alkalibarbonate als Lösungskomponenten verhalten, wenn man die Ausgangsstoffe in zugeschmolzenem Rohr auf höhere Temperatur erhitzt. Ein Versuch, der positiv ausfiel, wurde in folgender Weise ausgeführt.



0,760 g Chrom(3)-oxyd, 1,2 g Kaliumbicarbonat und 20 cm<sup>3</sup> 0,5-molnormaler Natriumbromatlösung wurden in geschlossenem Rohr 24 Stunden lang im Schießofen auf 160° erhitzt. Als das Rohr nach dem Erkalten geöffnet wurde, konnte kein freies Brom nachgewiesen werden. Das ungelöst nachgebliebene Chrom(3)-oxyd wurde von der Lösung abfiltriert, gut gewaschen und nach dem Glühen gewogen. Seine Menge betrug 0,2577 g und waren somit 0,5023 g davon zu Chrom(6)-oxyd oxydiert. Das Filtrat wurde durch Ausfällung mit Bariumacetat chromatfrei gemacht und nach dem Abfiltrieren des Bariumchromat- und -carbonatniederschlages auf 500 cm<sup>3</sup> verdünnt. Nach Zusatz von Kaliumjodid und Chlorwasserstoffsäure zu 20 cm<sup>3</sup> dieser Lösung wurde eine Jodmenge freigemacht, die beim Titrieren 16,2 cm<sup>3</sup> 0,099 n-Natriumthiosulfatlösung verbrauchte. Hieraus berechnet man, daß die rückständige Natriumbromatmenge der ganzen Lösung 1,0085 g ausmachte. Bei der Umsetzung waren also 0,5007 g Bromat zu Bromid reduziert worden. Die bei der Umsetzung teilnehmenden Chrom(3)-oxyd- und Natriumbromatmengen verhalten sich also zueinander molar wie 1 : 1,005.

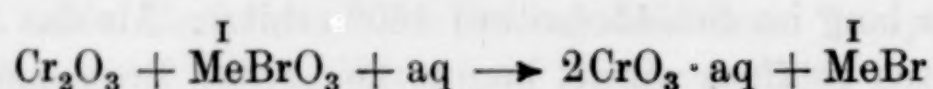
Der positive Verlauf des Versuches wird dadurch erklärt, daß unter den waltenden Bedingungen Kohlendioxyd nicht entweichen kann, weswegen auch die Bildung von normalem Carbonat ausgeschlossen ist. Im Gegenteil wächst beim Fortschreiten der Reaktion die Menge des freien Kohlendioxyds, das in der Lösung ein Anwachsen der Wasserstoffkonzentration bewirkt, nicht aber in solchem Grade, daß dadurch die sekundäre, unter Entwicklung von freiem Brom verlaufende Umsetzung verursacht wird.

Aus den Resultaten der Untersuchung kann man folgende Schlüsse ziehen:

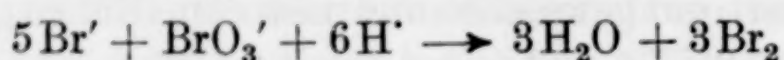
1. Wasserfreies Chrom(3)-oxyd wird von anfangs neutralen Alkalichloratlösungen aufgelöst und zu Chrom(6)-oxyd oxydiert, wobei das Chlorat zu Chlorid reduziert wird. Die bei der Umsetzung auftretende Entwicklung von freiem Chlor ist die Folge einer sekundären Reaktion, die durch die entstehenden Wasserstoffionen bewirkt wird und die mit Hilfe von Puffersubstanzen beseitigt werden kann.

2. Wasserfreies Chrom(3)-oxyd wird von anfangs neutralen Alkalibromatlösungen unter Bildung von Chrom(6)-oxyd bzw. Alkalibichromat oxydativ aufgelöst, wobei das Bromat zu freiem Brom reduziert wird. Diese Umsetzung ist die Summe zweier Teilreak-

tionen, von denen der primäre Vorgang zur Bildung von Chrom(6)-oxyd und Bromid gemäß der Gleichung



führt. Die sekundäre Reaktion, die sich nach der Gleichung



vollzieht, ist die Folge der Wasserstoffionenwirkung der entstandenen Chromsäure und kann mit Hilfe von Puffersubstanzen vollständig ausgeschaltet werden.

**Helsingfors** (Finnland), *Chemisches Laboratorium der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 18. März 1937.